

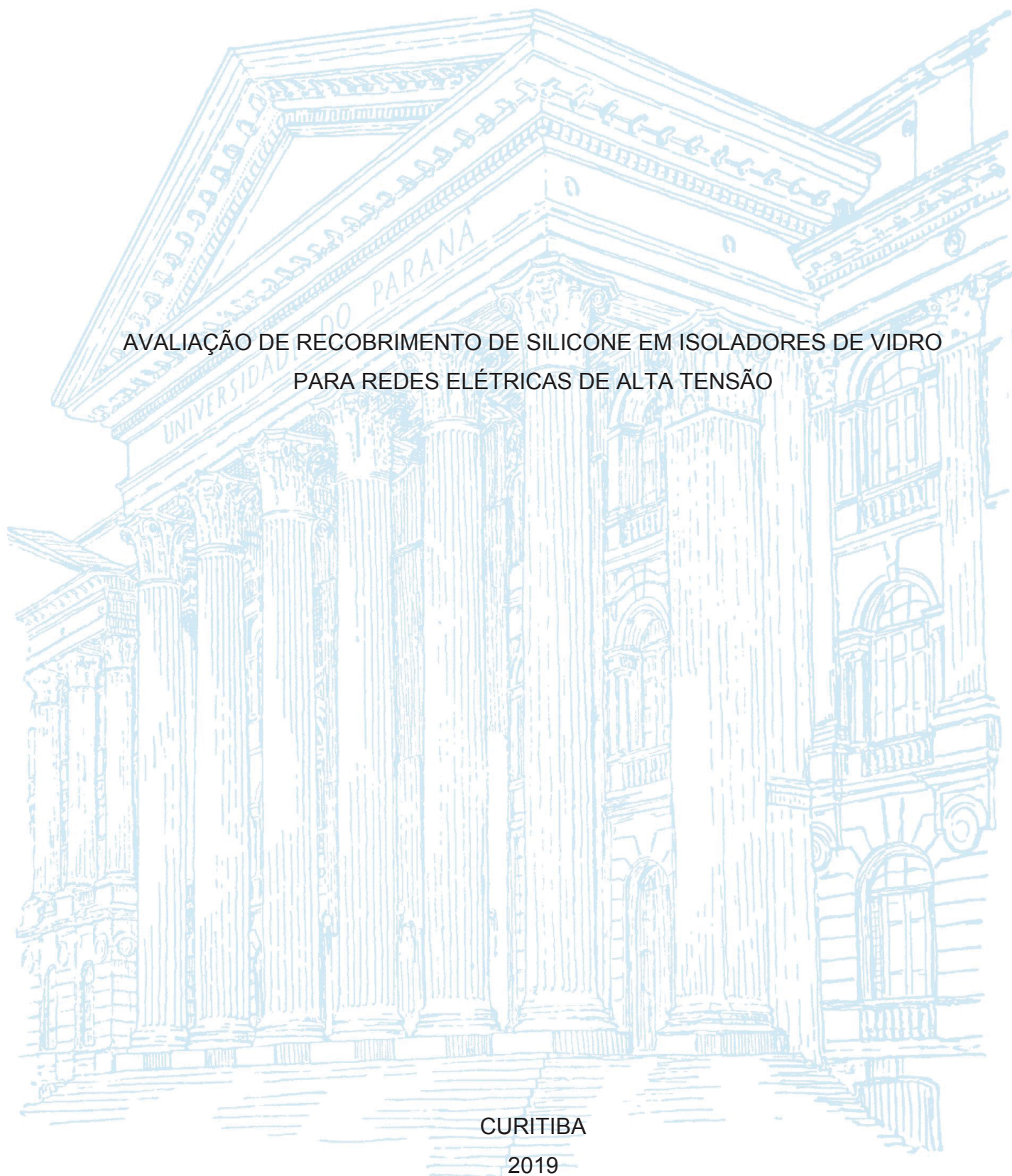
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FERNANDO HENRIQUE COFFACCI DE LIMA

AVALIAÇÃO DE RECOBRIMENTO DE SILICONE EM ISOLADORES DE VIDRO
PARA REDES ELÉTRICAS DE ALTA TENSÃO

CURITIBA

2019



FERNANDO HENRIQUE COFFACCI DE LIMA

AVALIAÇÃO DE RECOBRIMENTO DE SILICONE EM ISOLADORES DE VIDRO
PARA REDES ELÉTRICAS DE ALTA TENSÃO

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE), Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof(a). Dr(a). Marilda Munaro

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

- L732a Lima, Fernando Henrique Coffacci de
 Avaliação de recobrimento de silicone em isoladores de vidro
 para redes elétricas de alta tensão [recurso eletrônico] / Fernando
 Henrique Coffacci de Lima – Curitiba, 2019.
- Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de
 Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência
 dos Materiais (PIPE).
 Orientadora: Prof^a. Dr^a. Marilda Munaro
1. Isoladores e isolamentos elétricos. 2. Silicones. 3. Vidro. I.
 Universidade Federal do Paraná. II. Munaro, Marilda. III. Título.

CDD: 621.31937



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

TERMO DE APROVAÇÃO


Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **FERNANDO HENRIQUE COFFACCI DE LIMA** intitulada: **AValiação DE RECOBRIMENTO DE SILICONE EM ISOLADORES DE VIDRO PARA REDES ELÉTRICAS DE ALTA TENSÃO**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua Aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 31 de Maio de 2019.


MARILDA MUNARO

Presidente da Banca Examinadora


MARCO AURÉLIO DA SILVA CARVALHO FILHO
Avaliador Externo (UP)


CARLOS ITIRO YAMAMOTO
Avaliador Externo (UFPR)

Dedico este trabalho à minha mãe, Cláudia,
ao meu avô, Seu Lima e minha avó,
Therezinha, por terem feito de tudo para
que pudesse chegar a esse momento.

AGRADECIMENTOS

À minha família, Cláudia (mãe), Manoel e Therezinha, meus avôs maternos, por toda a educação que vocês me deram e todo apoio durante essa jornada. Tudo isso é por vocês e para vocês.

À minha tia, Edilene, por ter acreditado em mim e me dado a primeira oportunidade de morar em Curitiba.

À Prof^a. Dr^a. Marilda Munaro, pela primeira oportunidade de estágio em 2016, o início de minha caminhada na área de materiais, e por tantas outras oportunidades e ensinamentos para que chegássemos a esse dia.

Ao Prof. Dr. Guilherme Cunha da Silva, pela oportunidade de desenvolver meu projeto de mestrado relacionado ao projeto de P&D, do qual é coordenador.

Ao Lactec, pela oportunidade de desenvolver o trabalho de mestrado em paralelo com as atribuições como colaborador da empresa e por toda infraestrutura sem a qual este trabalho não poderia ter sido desenvolvido.

À Copel, pelo investimento no desenvolvimento deste projeto.

Aos colegas de Lactec, Aline, Fábio, Francyele, Joseane, Ana, Mateus, Lathara, Ricardo, Vinicius e todos que contribuíram de alguma forma, sem vocês essa caminhada não teria sido da mesma forma.

A todos os demais que contribuíram, diretamente ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

“Não deixe o barulho da opinião dos outros abafar sua voz interior. E mais importante, tenha a coragem de seguir seu coração e sua intuição. Eles de alguma forma já sabem o que você realmente quer se tornar. Tudo o mais é secundário.”

Steve Jobs

RESUMO

Os isoladores desempenham papel fundamental nas redes de transmissão de energia elétrica, são duas funções principais: isolamento elétrico e sustentação dos cabos. Para desempenhar ambas as funções o material deve possuir propriedades dielétricas e resistência mecânica adequada, como por exemplo o vidro. Grande parte das falhas relacionadas aos isoladores de vidro é a perda das propriedades de isolamento, devido a processos de descargas elétricas superficiais, que fazem com que haja falhas no isolador e possíveis desligamentos e/ou falhas nas redes de transmissão. As falhas causadas por descargas elétricas estão, em sua grande maioria, relacionadas à deposição de poluentes, materiais particulados condutores, que fazem com que se forme uma camada condutiva na superfície dos isoladores de vidro. Essa deposição ocorre devido à alta afinidade da superfície do vidro com as moléculas de água, que são explicadas pela formação de interações do tipo pontes de hidrogênio entre a água e átomos de oxigênio presentes na estrutura molecular do vidro. Como alternativa para minimizar a adesão e formação da camada condutiva superficial, se tem utilizado a aplicação de recobrimentos (*coatings*) à base de materiais poliméricos que fazem com que a superfície se torne mais hidrofóbica, diminuindo assim a energia da superfície. Foram avaliadas três formulações comerciais à base de borracha de silicone com potencial para aplicação em forma de recobrimento de isoladores de vidro utilizados em redes de transmissão. As seguintes técnicas foram utilizadas para caracterização dos compostos: FTIR, EDS, TGA, DSC, grau de inchamento, MEV, AFM e hidrofobicidade. Pela caracterização inicial, a partir dos testes citados anteriormente, observou-se que os materiais apresentam como polímero base o polidimetilsiloxano (PDMS), porém com diferentes concentrações de polímero, diferente grau de entrecruzamento e diferentes cargas adicionadas à formulação. Após os períodos de envelhecimento artificial acelerado todos os materiais apresentaram diminuição do teor de material polimérico devido aos processos de degradação em que ocorre a perda dos grupos laterais CH_3 e aumento da hidrofobicidade devido às mudanças na rugosidade superficial.

Palavras-chave: borracha de silicone, isoladores, vidro, hidrofobicidade, degradação.

ABSTRACT

The insulators play a fundamental part in the transmission lines and have two major functions: electrical insulation and support of the energy cable. To develop this both works the material may have excellent dielectrics properties and mechanical resistance, for example glass materials. Most part of the failures with the glass insulators are about the loss of dielectrics properties, because superficial electrical discharges, this leads to insulators failures or unexpected shutdowns on the transmission lines and with the electric distribution. Those failures are related, in the most part of the cases, with the deposition of conductive solid particulates materials on the insulators surface leading to a conductive layer. This deposition occurs because the high interaction between the glass surface and water molecules, this could be explained by the hydrogen bonds that happens with the oxygen and hydrogen atoms. The alternative that is being used to minimize this adhesin and formation of a conductive layer is the application of a coating, on the insulator surface, based on polymeric material that makes the surface more hydrophobic, decreasing the surface energy. Three commercial products, based of silicone rubber with potential application as insulator coating for transmission lines insulator, were tested. The following methods were used to do the materials characterization: FTIR, EDS, TGA, DSC, degree of swelling, SEM, AFM and hydrophobicity. Based on the initial characterization, it was observed that the materials present as polydimethylsiloxane (PDMS), but with different concentrations of polymer, different degree of cross-linking and different fillers added to the formulation. After the periods of accelerated artificial aging, all the materials presented a decrease in the polymer material content due to the degradation processes in which the loss of the CH₃ side groups occurs and increase the hydrophobicity due to the changes in surface roughness.

Keywords: silicone rubber, insulators, glass, hydrophobicity, degradation.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: MAPA DE DISTRIBUIÇÃO DAS REDES ELÉTRICAS DO BRASIL.....	16
FIGURA 2: IMAGEM ILUSTRATIVA DE ISOLADORES DE VIDRO.....	18
FIGURA 3: IMAGEM ILUSTRATIVA DA UTILIZAÇÃO DE ISOLADORES DE PORCELANA EM CAMPO.....	19
FIGURA 4: IMAGEM ILUSTRATIVA DE ISOLADOR POLIMÉRICO.	20
FIGURA 5: LIGAÇÕES Si-O-Si OBSERVADAS NA ESTRUTURA QUÍMICA DO VIDRO.....	21
FIGURA 6: MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO.....	22
FIGURA 7: ESTRUTURA QUÍMICA DO SILICONE.....	25
FIGURA 8: (A) SUPERÍCIE HIDROFÓBICA E (B) SUPERFÍCIE MENOS HIDROFÓBICA.	26
FIGURA 9: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE UM FRAGMENTO DA FLOR DE LÓTUS.....	27
FIGURA 10: MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE MATERIAL SUPERHIDRÓFOBICO (S1) E AMOSTRA COMERCIAL (S2).....	27
FIGURA 11: REAÇÃO DE OXIDAÇÃO E FORMAÇÃO DE NOVOS PONTOS DE ENTRECruzAMENTO.....	28
FIGURA 12: REAÇÕES DE DEGRADAÇÃO E FORMAÇÃO DE NOVAS CADEIAS	28
FIGURA 13: MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE COATING RTV NOVO (a) e COATING RTV APÓS ENVELHECIMENTO (b).....	29
FIGURA 14: IMAGEM ILUSTRATIVA DO PROCESSO DE APLICAÇÃO DOS RECOBRIMENTOS DAS PLACAS DE VIDRO.....	37
FIGURA 15 ESPECTROS DE FTIR OBTIDOS POR REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA (ATR) NA SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS.....	41
FIGURA 16: CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS DOS FABRICANTES A, B E C.....	43
FIGURA 17: CURVAS CALORIMÉTRICAS OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS DOS FABRICANTES A, B E C.....	44
FIGURA 18: MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO FABRICANTE A (a), FABRICANTE B (b) E FABRICANTE C (c).....	46

FIGURA 19: MICROGRAFIAS DE FORÇA ATÔMICA DAS AMOSTRAS: FABRICANTE A (a), FABRICANTE B (b), FABRICANTE C (c).	47
FIGURA 20: RESULTADOS DO ENSAIO DE HIDROFOBICIDADE INICIAL DOS COMPOSTOS.....	49
FIGURA 21 IMAGEM ILUSTRATIVA DO ENSAIO DE HIDROFOBICIDADE DO FABRICANTE A (a), FABRICANTE B (b) E FABRICANTE C (c).....	49
FIGURA 22: MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO FABRICANTE A – DUAS CAMADAS: 0 HORA (a), 1000 HORAS (b), 2000 HORAS (c), 3000 HORAS (d) E 4000 HORAS (e).	53
FIGURA 23: MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO FABRICANTE B – DUAS CAMADAS: 0 HORA (a), 1000 HORAS (b), 2000 HORAS (c), 3000 HORAS (d) E 4000 HORAS (e).	54
FIGURA 24: MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO FABRICANTE C – DUAS CAMADAS: 0 HORA (a), 1000 HORAS (b), 2000 HORAS (c), 3000 HORAS (d) E 4000 HORAS (e).	55
FIGURA 25: MICROGRAFIA DE FORÇA ATÔMICA DO FABRICANTE A – DUAS CAMADAS: 0 HORA (a), 1000 HORAS (b), 2000 HORAS (c), 3000 HORAS (d) e 4000 HORAS (e).	56
FIGURA 26: MICROGRAFIA DE FORÇA ATÔMICA DO FABRICANTE B – DUAS CAMADAS: 0 HORA (a), 1000 HORAS (b), 2000 HORAS (c), 3000 HORAS (d) e 4000 HORAS (e).	57
FIGURA 27: MICROGRAFIA DE FORÇA ATÔMICA DO FABRICANTE C – DUAS CAMADAS: 0 HORA (a), 1000 HORAS (b), 2000 HORAS (c), 3000 HORAS (d) e 4000 HORAS (e).	58
FIGURA 29: CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS DO FABRICANTE A: DUAS CAMADAS (a) e TRÊS CAMADAS (b).	60
FIGURA 30: CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS DO FABRICANTE B: DUAS CAMADAS (a) e TRÊS CAMADAS (b).	60
FIGURA 31: CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS DO FABRICANTE C: DUAS CAMADAS (a) e TRÊS CAMADAS (b).	61
FIGURA 32: CURVAS CALORIMÉTRICAS OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS DO FABRICANTE A: DUAS CAMADAS (a) e TRÊS CAMADAS (b).....	62

FIGURA 33: VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE FUSÃO E DA CRISTALINIDADE DOS MATERIAIS DO FABRICANTE A PELO TEMPO DE ENVELHECIMENTO EM CÂMARA DE INTEMPERISMO ARTIFICIAL.	62
FIGURA 34: CURVAS CALORIMÉTRICAS OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS DO FABRICANTE B: DUAS CAMADAS (a) e TRÊS CAMADAS (b).....	62
FIGURA 35: VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE FUSÃO E DA CRISTALINIDADE DOS MATERIAIS DO FABRICANTE B PELO TEMPO DE ENVELHECIMENTO EM CÂMARA DE INTEMPERISMO ARTIFICIAL.	63
FIGURA 36: CURVAS CALORIMÉTRICAS OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS DO FABRICANTE C: DUAS CAMADAS (a) e TRÊS CAMADAS (b).....	63
FIGURA 37: VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE FUSÃO E DA CRISTALINIDADE DOS MATERIAIS DO FABRICANTE C PELO TEMPO DE ENVELHECIMENTO EM CÂMARA DE INTEMPERISMO ARTIFICIAL.	64
FIGURA 38: RESULTADO DO ENSAIO DE HIDROFOBICIDADE APÓS ENVELHECIMENTO DO FABRICANTE A: DUAS CAMADAS (a) E TRÊS CAMADAS (b).....	65
FIGURA 39: RESULTADO DO ENSAIO DE HIDROFOBICIDADE APÓS ENVELHECIMENTO DO FABRICANTE B: DUAS CAMADAS (a) E TRÊS CAMADAS (b).....	65
FIGURA 40: RESULTADO DO ENSAIO DE HIDROFOBICIDADE APÓS ENVELHECIMENTO DO FABRICANTE C: DUAS CAMADAS (a) E TRÊS CAMADAS (b).	65

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: COMPOSIÇÕES QUÍMICAS RELATIVAS OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS DOS FABRICANTES A, B E C.....	42
TABELA 2: PERDAS DE MASSA RELATIVAS OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS DOS FABRICANTES A, B E C NO ENSAIO DE TERMOGRAVIMETRIA.	43
TABELA 3: RESULTADOS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DOS FABRICANTES A, B E C NO ENSAIO DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).	45
TABELA 4: RESULTADOS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DOS FABRICANTES A, B E C NO ENSAIO DE GRAU DE INCHAMENTO.	45
TABELA 5: VALORES DE RUGOSIDADE SUPERFICIAL.	48
TABELA 6: COMPOSIÇÕES QUÍMICAS RELATIVAS OBTIDAS PARA A AMOSTRA DO FABRICANTE A – DUAS CAMADAS.	50
TABELA 7: COMPOSIÇÕES QUÍMICAS RELATIVAS OBTIDAS PARA A AMOSTRA DO FABRICANTE A – TRÊS CAMADAS.....	50
TABELA 8 COMPOSIÇÕES QUÍMICAS RELATIVAS OBTIDAS PARA A AMOSTRA DO FABRICANTE B – DUAS CAMADAS.	51
TABELA 9: COMPOSIÇÕES QUÍMICAS RELATIVAS OBTIDAS PARA A AMOSTRA DO FABRICANTE B – TRÊS CAMADAS.....	51
TABELA 10: COMPOSIÇÕES QUÍMICAS RELATIVAS OBTIDAS PARA A AMOSTRA DO FABRICANTE C – DUAS CAMADAS.	51
TABELA 11: COMPOSIÇÕES QUÍMICAS RELATIVAS OBTIDAS PARA A AMOSTRA DO FABRICANTE C – TRÊS CAMADAS.....	52
TABELA 12: RUGOSIDADE SUPERFICIAL PARA AS AMOSTRAS DOS FABRICANTES A, B E C ANTES E APÓS ENVELHECIMENTO.	59

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

kV - Kilovolt

EPDM - Etileno-propileno-dieno

EPM - Etileno-Propileno

UV - Ultravioleta

RTV - *Room temperature vulcanized* (Vulcanizada a temperatura ambiente)

SiO₂ – Dióxido de Silício

TiO₂ – Dióxido de Titânio

PDMS – Polidimetilsiloxano

EPR – Etileno-Propileno

ATH – Alumina tri-hidratada

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

LMW – *Low molecular weight* (Baixa massa molar)

TGA – Termogravimetria

DSC – Calorimetria exploratória de varredura

ASTM - *American Society for Testing and Materials* (Sociedade Americana para Testes e Materiais)

EDS – Energia dispersiva de elétrons

SE – Elétrons secundários

AFM – *Atomic Force Microscopy* (Microscopia de Força Atômica)

FTIR/ATR - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier

T_f – Temperatura de fusão

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.2 OBJETIVOS	17
1.2.1 Objetivo Geral	17
1.2.2 Objetivos Específicos	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 ISOLADORES	18
2.2 POLÍMEROS	22
2.3 ELASTÔMEROS	23
2.3.1 Cargas e aditivos.....	23
2.3.2 Silicone.....	24
2.4 HIDROFOBICIDADE	25
2.5 DEGRADAÇÃO	28
2.6 UTILIZAÇÃO DE SILICONE COMO RECOBRIMENTO	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1 MATERIAIS	36
3.2 MÉTODOS	36
3.2.1 Obtenção dos corpos de prova.	36
3.2.2 Termogravimetria (TGA).....	36
3.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	37
3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS)	38
3.2.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)	38
3.2.6 Ângulo de contato (Hidrofobicidade)	39
3.2.7 Ensaio de Inchamento.....	39
3.2.8 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR/ATR)	39
3.2.9 Envelhecimento em câmara <i>Weather-Ometer</i>	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DOS COMPOSTOS.....	40
4.1.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR/ATR)	40
4.1.2 Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS)	41

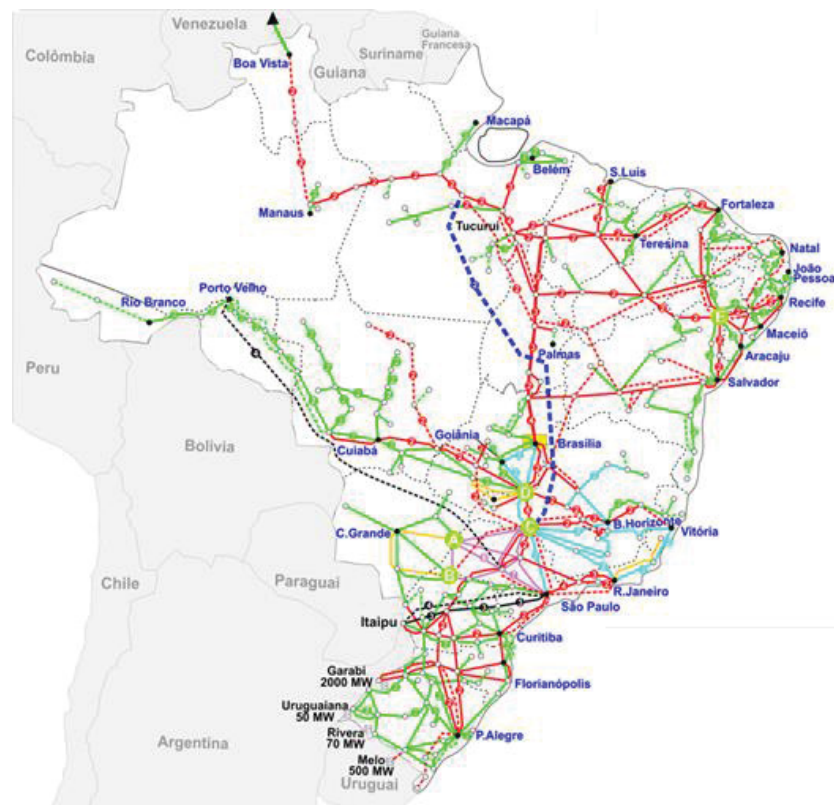
4.1.3 Termogravimetria (TGA).....	42
4.1.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	43
4.1.5 Ensaio de Inchamento.....	44
4.1.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	45
4.1.7 Microscopia de Força Atômica	47
4.1.8 Ângulo de contato (Hidrofobicidade)	48
4.2 AVALIAÇÃO DAS AMOSTRAS APÓS ENVELHECIMENTO ARTIFICIAL ACCELERADO.	48
4.2.1 Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS)	48
4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	51
4.2.3 Microscopia de Força Atômica	56
4.2.4 Termogravimetria (TGA).....	59
4.2.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	61
4.2.6 Ângulo de contato (Hidrofobicidade)	63
5 CONCLUSÕES	66
6 REFERÊNCIAS.....	68
6.1 ARTIGOS	68
6.2 NORMAS TÉCNICAS.....	71
6.3 SITE E HOME PAGE	71
6.4 LIVRO.....	72
ANEXOS	73
ANEXO I.....	73
ANEXO II.....	74
ANEXO III.....	75

1 INTRODUÇÃO

Isoladores são peças importantes presentes nas redes elétricas desde baixas tensões, cerca de 13 kV, até redes de alta tensão, acima de 69 kV. Os isoladores são fabricados geralmente de: polímeros, cerâmicas ou vidro. A escolha do material depende da tensão elétrica que a rede está submetida. Geralmente para baixas tensões utilizam-se os isoladores poliméricos, já para altas tensões é mais comum à utilização isoladores cerâmicos ou isoladores de vidro.

Quando se observa a FIGURA 1, abaixo, pode-se perceber que o país possui grandes extensões de redes de transmissão em regiões costeiras (litoral), regiões com alta umidade (região norte) e regiões de baixa umidade (região nordeste). Isso faz com que a vida útil dos isoladores diminua devido a processos de desgaste, causado pela deposição de material particulado na superfície dos isoladores que quando em contato com a chuva ou umidade podem formar uma camada condutiva, aumento a probabilidade de descargas elétricas superficiais.

FIGURA 1: MAPA DE DISTRIBUIÇÃO DAS REDES ELÉTRICAS DO BRASIL.



FONTE: Adaptado de <http://www.abradee.com.br/setor-eletrico/sistema-interligado> acessado em 16/06/2017.

Visando melhorar o desempenho e a vida útil dos isoladores, uma estratégia bastante utilizada é a aplicação de recobrimentos (*coatings*) de borracha de silicone sobre a superfície dos isoladores. A utilização da borracha de silicone tem como finalidade a proteção dos grupamentos Si-O-Si presente no vidro pelo recobrimento com uma estrutura química menos polar. Essa menor polaridade é explicada pela presença dos grupamentos CH₃ que aumentam a hidrofobicidade da superfície do isolador. No entanto, essa cobertura também se degrada com as múltiplas solicitações em que está submetida como: radiação solar, variação de umidade e temperatura, campo elétrico, etc.

Atualmente, há pouca informação na literatura sobre a degradação e o comportamento dos recobrimentos à base de elastômeros de silicone antes e após ensaio de intemperismo artificial, fazendo então necessário estudo que aborde as mudanças físico-químicas do material da superfície ao longo do tempo.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar o processo de degradação de recobrimentos comerciais, preparados com elastômero de silicone, frente a ensaios de intemperismo artificial.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar as diferenças na utilização do recobrimento em duas espessuras diferentes;
- Estudar as alterações químicas e morfológicas das coberturas de elastômeros de silicone após diferentes períodos de exposição a processos de intemperismo;
- Avaliar a variação de hidrofobicidade das coberturas elastoméricas antes e após ensaios de envelhecimento artificial;
- Avaliar a capacidade de recuperação da hidrofobicidade das coberturas elastoméricas após ensaios de envelhecimento artificial;

- Correlacionar os resultados físico-químicos com possíveis processos de degradação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ISOLADORES

Os isoladores utilizados em linhas de distribuição e transmissão podem ser fabricados a partir de 03 matérias-primas básicas: vidro, porcelana e materiais poliméricos. As primeiras linhas de transmissão que foram construídas, mesmo que com baixas voltagens, utilizaram isoladores de vidro (FIGURA 2). Com o aumento da capacidade das linhas transmissão e a maior distância entre as torres foi necessário à utilização de isoladores mais resistentes e, em virtude disso, diversos materiais foram utilizados. Inicialmente existiram dificuldades para encontrar a boa compatibilizar resistência mecânica e elétrica. Em 1925 foi introduzido o processo de têmpera térmica que possibilitou melhora da resistência mecânica e térmica (GORUR, R.; CHERNEY, E.; BURNHAM, J.; 1998).

FIGURA 2: IMAGEM ILUSTRATIVA DE ISOLADORES DE VIDRO.



FONTE: O autor (2019).

Atualmente, isoladores de porcelana (FIGURA 3) ainda são os mais utilizados e seu desenvolvimento vem do seu uso na área de linhas de comunicação. A fabricação deste material resulta em produtos com irregularidades superficiais devido à heterogeneidade das matérias-primas que são utilizadas no

processo. Normalmente a resistividade elétrica superficial diminui com o aumento da porosidade. Além disso, os isoladores de porcelana apresentam, naturalmente, defeitos e falhas de natureza mecânica (GORUR, R.; CHERNEY, E.; BURNHAM, J.; 1998).

FIGURA 3: IMAGEM ILUSTRATIVA DA UTILIZAÇÃO DE ISOLADORES DE PORCELANA EM CAMPO.

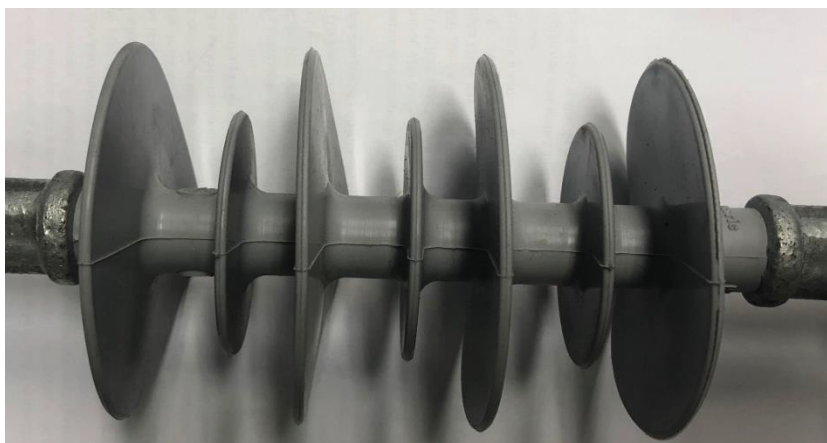


FONTE: <https://www.istockphoto.com/br/foto/detail-of-high-voltage-ceramic-insulator-high-voltage-lead-electricity-distribution-gm689725382-127008061> acessado em 25/10/2018.

Por fim, os isoladores poliméricos (FIGURA 4) começaram a ser utilizados há cerca de quatro décadas. Atualmente esse material conquistou a grande maioria do mercado de linhas de distribuição. Os primeiros materiais a serem utilizados foram: silicone vulcanizado a temperatura ambiente, vários tipos de resina epóxi, materiais plásticos e de polímeros a base de etileno propileno como EPDM e EPM. Inicialmente alguns materiais apresentaram erosão severa e alguns casos de degradação por radiação UV. O grande ponto do uso de isoladores poliméricos em linhas de transmissão é que, todos os materiais, apresentaram problemas de erosão devido a arcos de banda seca e descargas parciais do tipo corona (GORUR, R.; CHERNEY, E.; BURNHAM, J.; 1998). Dessa forma, apesar de suas inúmeras vantagens, os isoladores poliméricos não são os mais indicados para as linhas de transmissão.

Segundo o estudo de CHERNEY, E. A.(1995), uma interrupção de apenas 0,25 segundos na distribuição de energia elétrica pode custar alguns milhares de dólares a uma empresa como de fabricação de papel, cerca de \$ 50.000 dólares de prejuízo, isso levando em consideração o tempo de desligamentos dos equipamentos e possíveis danos gerados.

FIGURA 4: IMAGEM ILUSTRATIVA DE ISOLADOR POLIMÉRICO.



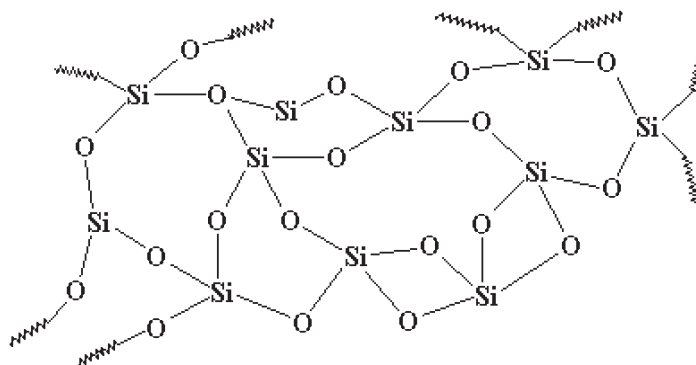
FONTE: O autor (2019).

Uma das causas para a interrupção do fornecimento de energia são as falhas que ocorrem em isoladores ao longo dos milhares de quilômetros de uma rede elétrica. Os isoladores têm duas funções básicas ao longo da rede: suporte estrutural dos longos cabos elétricos e, como o próprio nome indica, o isolamento elétrico entre os cabos que transportam altas tensões elétricas das estruturas que suportam as redes. As principais características para a escolha de um isolador apropriado são: as condições ambientais do local onde ele será instalado e sua distância de escoamento para garantir que a formação de bandas secas e arcos de superfície seja minimizada (BRAINI, S. 2013; HUGALL, A. 2012; CHERNEY, E. A. et. al. 2013; CHERNEY, E. A., 1995; NOBREGA, R. B. et. al. 2016).

Os isoladores mais utilizados nas redes de alta tensão são constituídos por porcelanas ou vidros, isso porque ambos os compostos são excelentes dielétricos, são compostos químicos estáveis e têm alta capacidade de suportar um número significativo de descargas elétricas sem que haja alteração da superfície do material (FONTANELLA, C. A. et. al. 2008).

Porém, ao passar dos anos de utilização foram observados problemas relacionados à deposição de partículas sólidas na superfície dos isoladores que quando em contato com a chuva ou umidade formam uma solução condutora na superfície dos isoladores devido à alta afinidade entre o vidro e a água. Essa hidrofiliabilidade do vidro pode ser explicada pela presença de grupamentos Si-O-Si (FIGURA 5), passível de formação ligações de hidrogênio com as moléculas de água.

FIGURA 5: LIGAÇÕES Si-O-Si OBSERVADAS NA ESTRUTURA QUÍMICA DO VIDRO.



FONTE: <http://www.pslc.ws/macrog/glass.htm> acessado em 29/05/17.

CHERNEY et. al. (2013) observaram que em locais com alta umidade relativa, altas concentrações de areia do deserto, regiões costeiras e regiões com grande concentração de poluentes industriais, era necessário lavagem dos isoladores a cada 6 meses ou até mesmo engraxe dos isoladores de vidro a cada dois anos, elevando então o gasto das concessionárias de energia com medidas de prevenção ou até mesmo com a troca dos isoladores danificados. Essa manutenção preventiva era necessária a fim de diminuir a possibilidade de correntes de fuga e de arcos de superfície, possibilitando o aumento da vida útil do material.

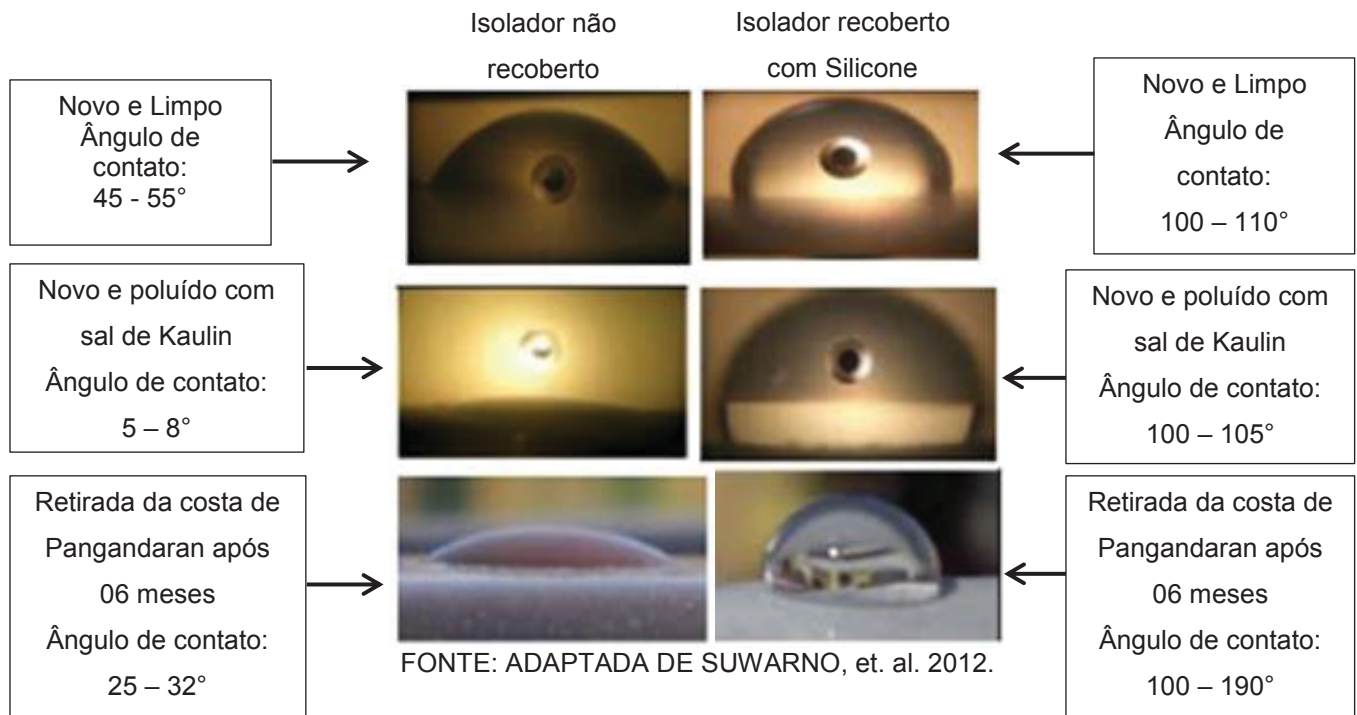
Visando esse fim, a pintura dos isoladores com compostos de silicone curados a temperatura ambiente (RTV) começou a ser utilizada. Em estudo publicado por Suwarno em 2012, realizou-se um estudo comparativo entre um isolador sem recobrimento e um isolador utilizando o recobrimento de silicone em regiões costeiras. Foi possível observar que o uso do recobrimento diminui a magnitude da corrente de fuga e aumenta a tensão limite das descargas disruptivas. Além disso, os isoladores recobertos apresentaram aumento da hidrofobicidade (FIGURA 6), se mantendo até mesmo em ambiente com alta concentração de poluição, enquanto os isoladores não recobertos apresentaram diminuição quase que total em seu ângulo de contato, registrando também a redução da intensidade do fenômeno de corona e a diminuição da temperatura na superfície dos isoladores (SUWARNO, et. al. 2012).

2.2 POLÍMEROS

Os materiais poliméricos são macromoléculas formadas por inúmeras unidades de repetição, denominadas meros, formada por ligações covalentes.

Canevarolo, S. V. (2002) utiliza como definição de polímero: “Material orgânico (ou inorgânico) de alta massa molecular (acima de dez mil, podendo chegar a dez milhões), cuja estrutura consiste na repetição de pequenas unidades (meros) (CANEVAROLO, S. V.; 2002).

FIGURA 6: MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO.



Uma das formas mais simples de classificação dos polímeros é entre naturais e sintéticos. Os polímeros naturais são aqueles encontrados na natureza e tem como exemplos materiais orgânicos (amido e borracha natural) e materiais inorgânicos (sílica e grafite). Os polímeros sintéticos são obtidos a partir da reação química polimerização (MARINHO, J. R. D.; 2005).

As formas de processamento dos polímeros variam de acordo com a sua aplicação e propriedades que se deseja obter, podendo ser classificados em plásticos, fibras e elastômeros. Os plásticos são materiais poliméricos sólidos. As fibras se caracterizam por serem materiais termoplásticos que possuem uma orientação definida, com condição geométrica de que o comprimento deve ser no mínimo 100 vezes maior que seu diâmetro. Os elastômeros, que podem ser tanto termoplásticos como termofixos, têm como propriedade predominante a elasticidade

após deformações de tensão ou compressão, ou seja, após retirado o esforço o material volta rapidamente ao seu tamanho original. (CANEVAROLO, S. V.; 2002; HOFMANN, W.; 1989).

2.3 ELASTÔMEROS

Elastômeros são polímeros que podem ser deformados em, no mínimo, duas vezes seu comprimento original em temperatura ambiente. Ao se retirar o esforço o material volta, quase que instantaneamente, ao seu comprimento inicial. Essa elasticidade é conferida pelo baixo teor de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. (CANEVAROLO, S. V.; 2002).

2.3.1 Cargas e aditivos

As cargas e aditivos são utilizadas a fim de fornecer ao polímero propriedades específicas que são desejadas para a sua aplicação final. As cargas são por definição sólidos insolúveis adicionados ao material polimérico e podem ser classificadas de duas formas:

- Carga inerte ou enchimento: utilizada a fim de minimizar custos ou alterar alguma propriedade específica. A presença das cargas melhora a estabilidade dimensional e diminui a retração do material.
- Carga ativa ou reforçante: utilizada a fim de melhorar propriedades específicas do material, como resistência mecânica. Apresenta maior custo do que as cargas inertes.

O uso dos aditivos pode ser explicado por, basicamente, dois motivos: alteração de uma alguma propriedade específica e/ou a necessidade de conferir algum tipo de estabilidade ao material, podendo ser classificados como protetores ou modificadores (RABELLO, M. 2011). Uma classificação mais completa seria:

- Auxiliares de polimerização: catalisadores, iniciantes, agentes de reticulação, etc.
- Auxiliares de processamento: Lubrificantes, Auxiliares de fluxo polimérico, solventes, etc.

- Estabilizantes: Antioxidantes, estabilizantes térmicos, estabilizantes ultravioleta, etc.
- Aditivos modificadores de propriedades: Antiestáticos, retardantes de chama, pigmentos, etc.

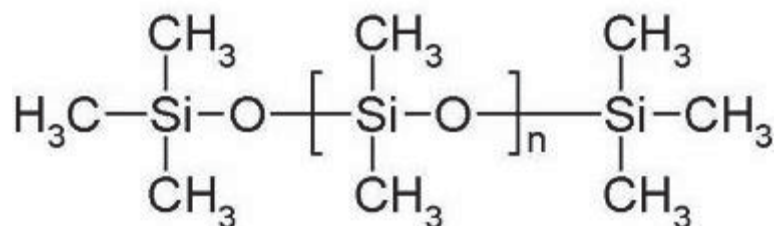
No caso da aplicação para materiais de uso externo e elétrico algumas classes de aditivos são largamente utilizadas: retardantes de chama, estabilizantes ultravioletas e reforçante mecânico. Os retardantes de chama fornecem propriedade de baixa velocidade de queima quando em contato com a fonte de calor. No setor elétrico, quando se trata de revestimentos de isoladores elastoméricos, dois deles são amplamente empregados, $\text{Al}(\text{OH})_3$ e SiO_2 , os quais auxiliam também na melhora das propriedades dielétricas dos materiais. Para o comportamento antichama o material libera em sua queima uma camada protetora de óxido na superfície do material, reduzindo a difusão do oxigênio para o meio reativo (RABELLO, M. 2011). No caso da alumina tri-hidratada tem-se a liberação de água que ajuda na não propagação da chama, visto que em fenômenos elétricos a temperatura da superfície dos isoladores pode chegar a 250 – 400 °C (HACKAM, R.; 1998).

Os absorvedores de UV, como seu nome indica, atuam basicamente absorvendo a radiação UV, impedindo que essa radiação seja absorvida pelo polímero o que muitas vezes poderia causar a degradação do material. Um exemplo de aditivo com essa característica é o TiO_2 (RABELLO, M. 2011).

2.3.2 Silicone

Costumeiramente os materiais a base de silicone são utilizados por sua grande resistência térmica e extrema flexibilidade a baixa temperatura. Além disso, apresenta também boa resistência ao ozônio, resistência a ambientes com alta agressividade ambiental, resistência à radiação UV e grande capacidade de isolamento elétrico. Diferentemente da grande parte dos polímeros, o silicone não apresenta hidrocarbonetos em sua cadeia principal. O representante mais utilizado das borrachas de silicone é o polidimetilsiloxano (PDMS) representado na FIGURA 7 (HOFMANN, W.; 1989).

FIGURA 7: ESTRUTURA QUÍMICA DO SILICONE.



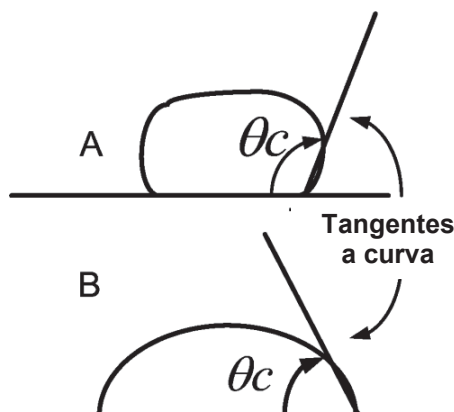
FONTE: <https://www.wacker.com/cms/en/products/product/product.jsp?product=13343> acessado em 16/06/2017.

Os grupamentos metila fornecem característica hidrofóbica devido ao seu posicionamento e, sob condições normais, apontam para “fora” formando uma camada hidrofóbica e resultando em baixa energia superficial da cadeia polimérica. O PDMS apresenta quatro características estruturais que contribuem para as propriedades superficiais: a baixa energia intermolecular entre os grupos metila, a flexibilidade única da ligação siloxano, a alta força da ligação Si-O-Si e a natureza polar da ligação siloxano. Esses fatores fazem com que o polidimetilsiloxano apresente boas propriedades dielétricas, excelente resistência ao envelhecimento, propriedade hidrofóbica superficial e alta estabilidade térmica e oxidativa (THONG-OM, S. et. al. 2011).

2.4 HIDROFOBICIDADE

A superfície hidrofóbica é repelente à água, em contraste com a superfície hidrofílica que é facilmente molhável. A hidrofobicidade de um material pode ser descrita usando o ângulo de contato (θ_c) que a gota de um líquido faz quando fica em contato com uma superfície sólida; este ângulo é a medida da molhabilidade da superfície. O ângulo de contato aqui citado também é conhecido como ângulo de contato estático. O material que é facilmente molhável permite que a água toque uma grande área superficial e então faz um ângulo de contato menor do que 90° ; o material hidrofóbico permite menos contato da água na superfície e então faz um ângulo de contato maior que 90° , conforme ilustrado na FIGURA 8. O ângulo de contato fornece informação sobre a energia superficial, rugosidade superficial e heterogeneidade superficial. O ângulo de contato é também medida da contaminação superficial (AMIN, M.; AKBAR, M.; AMIN, S.; 2007).

FIGURA 8: (A) SUPERFÍCIE HIDROFÓBICA E (B) SUPERFÍCIE MENOS HIDROFÓBICA.



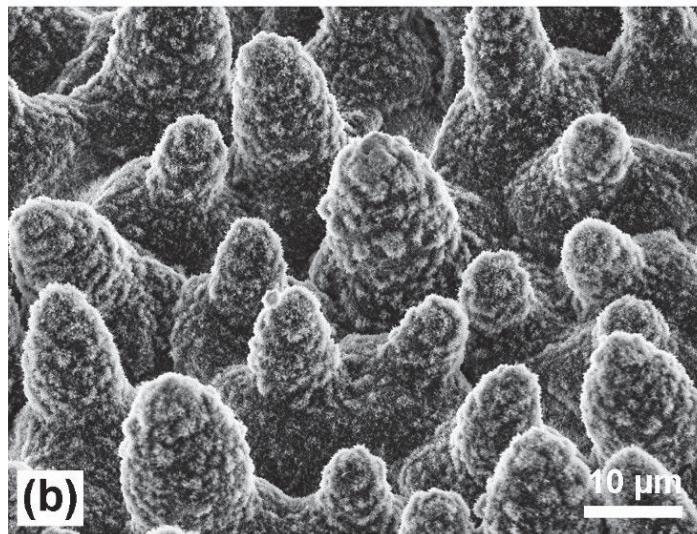
FONTE: Adaptado de AMIN, M.; AKBAR, M.; AMIN, S. (2007)

A hidrofobicidade superficial de um material de isolamento é frequentemente avaliada pelo valor do ângulo de contato formado entre a gota de água e o material da superfície, que é uma representação direta da tensão entre a interface da água e dos átomos do material. Quanto menor o ângulo de contato mais molhável é a superfície e vice-versa. As superfícies são consideradas hidrofílicas quando o ângulo de contato é menor do que 35° ; para ângulos de contato maiores do que 90° a superfície é considerada hidrofóbica e as superfícies caracterizadas por ângulos de contato entre 35° e 90° são parcialmente molháveis (AMIN, M.; AKBAR, M.; AMIN, S.; 2007).

Superfícies com ângulo de contato superior a 150° são consideradas superhidrofóbicas. Isto significa que as partículas que aderem a esta superfície podem ser facilmente removidas pelas gotas de água. A aplicação de superfícies superhidrofóbicas está principalmente relacionada com características de autolimpeza, anti-gelo, entre outras. A redução da hidrofobicidade afeta a suportabilidade dielétrica do material frente à poluição e tem influência nos processos de envelhecimento da borracha de silicone (ZHIPENG et al. 2015).

O conceito de superhidrofobicidade e superfície autolimpante tem como ícone a flor de lótus, gerando assim o termo “efeito lótus”. Esse efeito pode ser explicado por uma combinação de fatores entre a topografia da superfície e as micro e nano estruturas (FIGURA 9), de forma que haja uma diminuição da área de contato entre a água e a superfície do material (ENSIKAT, H. J.; 2011).

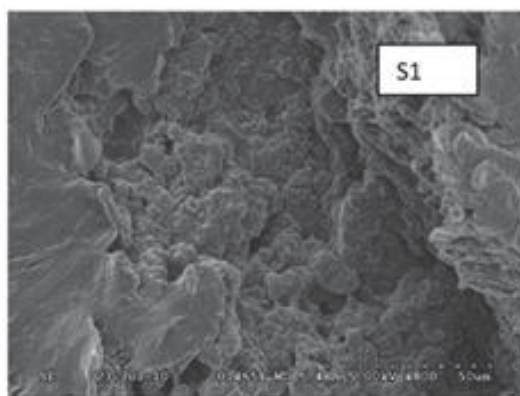
FIGURA 9: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE UM FRAGMENTO DA FLOR DE LÓTUS.



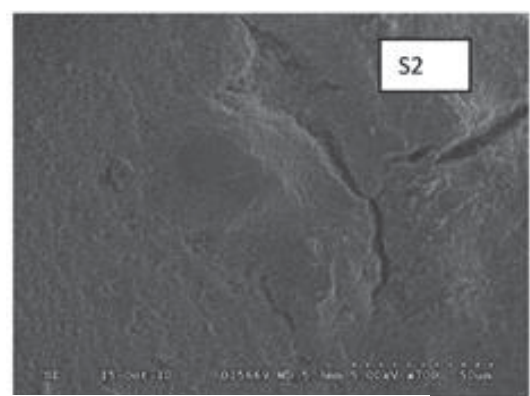
FONTE: (ENSIKAT, H. J.; 2011)

Segundo Seyedmehdi, S. A.; Zhang, H.; Zhu, J.; em trabalho publicado em 2012 as características de superhidrofobicidade estão diretamente ligadas com a microestrutura superficial do material, essa diferença foi observada (FIGURA 10). O aumento da rugosidade superficial faz com que bolhas de ar sejam aprisionadas nas microestruturas, reduzindo a área de contato entre gota e superfície, fazendo com que a gota não haja espalhamento da gota na superfície.

FIGURA 10: MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE MATERIAL SUPERHIDRÓFOBICO (S1) E AMOSTRA COMERCIAL (S2).



Coating RTV superhidrofóbico



Coating RTV comercial

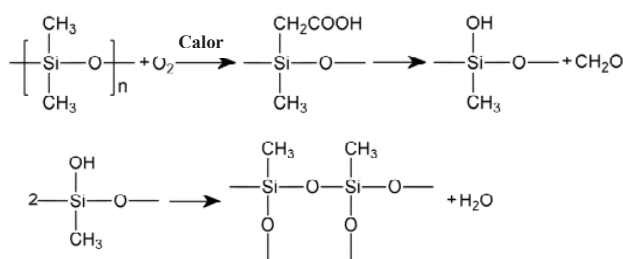
FONTE: SEYEDMEHDI, S. A.; ZHANG, H.; ZHU, J.; (2012)

2.5 DEGRADAÇÃO

O processo de degradação se define como qualquer reação química, intra ou intermoleculares, que altere características de interesse. As reações de degradação podem ser definidas como: cisão/quebra de ligações da cadeia principal ou lateral, reticulação, oxidação e despolimerização.

Segundo Zhou, Y. et. al. em 2015, com os dados da temperatura de fusão e cristalinidade podemos fazer algumas suposições sobre como ocorre a degradação do material. A degradação pode ocorrer por processos de oxidação, degradação e quebra da cadeia polimérica e pode ser acelerado pela presença de calor e/ou radiação UV. No caso desse trabalho houve o estudo sobre o fator térmico. Observou-se que as mudanças na estrutura da cadeia polimérica ocorrem em duas etapas, inicialmente ocorre uma segunda vulcanização, que se trata da oxidação dos grupos laterais (FIGURA 11) resultando na hidrólise do silicone e formação de ligações Si-OH, com isso observa-se reações de policondensação responsáveis por formar novos pontos de entrecruzamento. A segunda etapa (FIGURA 12) consiste na deteriorização e degradação do material, isso pode ser explicado pelo caráter de ligação covalente e iônica do grupo Si-O levando a dissolução e possível degradação.

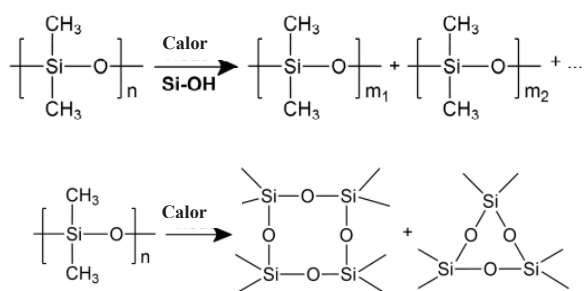
FIGURA 11: REAÇÃO DE OXIDAÇÃO E FORMAÇÃO DE NOVOS PONTOS DE ENTRECruzAMENTO.



FONTE: ZHOU, Y.; et. al. 2015.

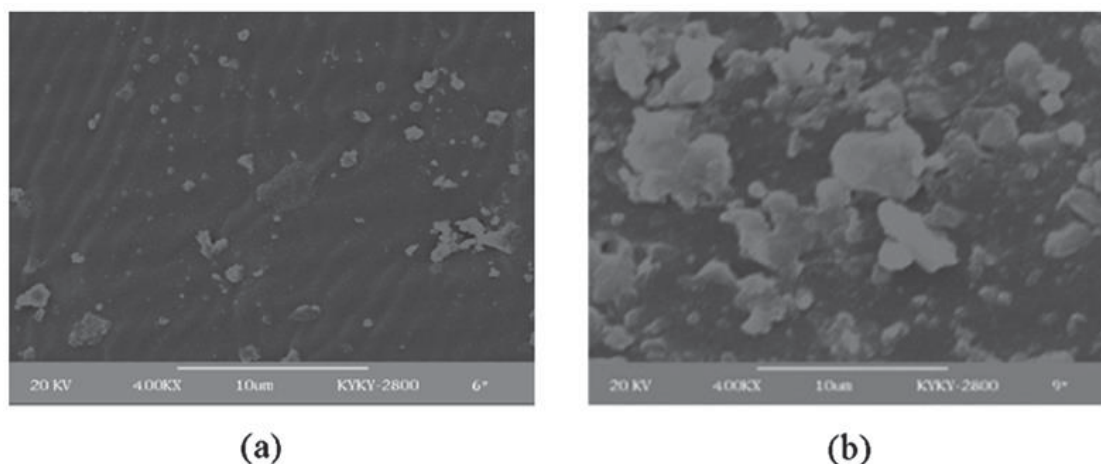
Segundo observado por Gao, H. et. al. em 2007 e apresentado na FIGURA 13 as amostras de recobrimento não apresentam fissuras ou quebras na superfície dos recobrimentos após os processos de degradação, mas elas perdem o aspecto plano a partir da degradação do material polimérico e exposição das cargas.

FIGURA 12: REAÇÕES DE DEGRADAÇÃO E FORMAÇÃO DE NOVAS CADEIAS



FONTE: ZHOU, Y.; et. al. 2015.

FIGURA 13: MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE COATING RTV NOVO (a) e COATING RTV APÓS ENVELHECIMENTO (b).



FONTE: GAO, H. et al. 2007

2.6 UTILIZAÇÃO DE SILICONE COMO RECOBRIMENTO

Uma forma de se prevenir possíveis danos e/ou problemas no sistema de energia é a realização de manutenções periódicas, conforme descrito acima. Porém essas frequentes lavagens podem se tornar dispendiosas ao longo do tempo. Outras duas estratégias podem ser adotadas para essa prevenção: (i) a utilização de isoladores poliméricos à base de borracha de silicone, borracha de etileno-propileno (EPR) ou (ii) a utilização de recobrimentos à base de borracha de silicone vulcanizada a temperatura ambiente (RTV). Uma das propriedades mais importantes do recobrimento de silicone é sua hidrofobicidade. Já foi demonstrado que esses materiais podem manter sua baixa energia superficial e sua capacidade de repelir a

água até mesmo em ambientes adversos, auxiliando assim a prevenir correntes de fuga (KIM, S. H.; CHERNEY, E. A.; HACKAM, R. 1992).

Outra característica importante destes materiais, à base de silicone, é a habilidade da liberação de cadeias de baixa massa molecular do interior para a superfície, cercando as partículas de contaminação e recuperando assim sua hidrofobicidade inicial. Características de autolimpeza estão relacionadas a nano e micro-estruturas e baixa energia superficial, fazendo com que as gotículas de água possam “capturar” as sujidades e removê-las da superfície dos isoladores (SEYEDMEHDI, S. A.; ZHANG, H.; ZHU, J.; 2012).

Costumeiramente é necessária a adição de outros componentes aos elastômeros de silicone, que fornecem algumas propriedades para o composto: por exemplo, alumina tri-hidratada ($\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e óxido de silício (SiO_2) para propriedades elétricas; e óxido de titânio (TiO_2) para propriedades anti-UV (KIM, S. H.; CHERNEY, E. A.; HACKAM, R. 1992).

CHERNEY et. al. (2013) trazem um breve histórico sobre a utilização de isoladores de vidro pré-recobertos e discorrem sobre como essa tecnologia contribuiu para o desenvolvimento das linhas de transmissão de energia ao redor do mundo. Os primeiros relatos foram registrados no Catar em 1991. Localizado no Oriente Médio, onde se tem tanto grandes concentrações de areia do deserto quanto alta salinidade. Essa posição geográfica fazia com que houvesse a necessidade de lavagem dos isoladores a cada 6 meses e ações de engraxe das peças a cada dois anos devido à alta deposição de materiais particulados sobre a superfície dos materiais. Após a implantação das peças pré-recobertas tornou-se desnecessária a limpeza e o engraxe das peças. Em 1997 foi construída uma linha de transmissão de 85 quilômetros, ligando Doha até Dukhan, utilizando 55.000 isoladores recobertos. Após 15 anos nenhum tipo de manutenção se fez necessária (CHERNEY et. al. 2013).

Na China utilizou-se isoladores recobertos em pequena escala para realização de testes em 1986. Em 1987, durante uma névoa muito densa foi possível observar descargas elétricas nos isoladores não recobertos enquanto nenhum tipo de descarga elétrica foi observada nos isoladores recobertos. Além disso, não foram realizadas manutenções em 22 anos de utilização destes materiais. Na Itália, a TERNA (Operadora do sistema de transmissão italiana) instalou, no ano de 2003, os materiais isolados em redes de tensões elétricas de 380 kV em regiões

onde a poluição chegava a níveis de 56 g/L. Na sequência, a companhia italiana expandiu a utilização dos isoladores recobertos de 57.000 unidades em 2005 para 528.000 unidades no final de 2011. Como conclusão a TERNÁ destacou que nenhum sinal de atividade elétrica foi detectado na superfície dos isoladores; uma simples chuva pode servir como manutenção para a limpeza dos isoladores; testes de laboratório mostram a capacidade de recuperação da hidrofobicidade dos materiais; em regiões de poluição extrema uma lavagem é aconselhada a cada 6 ou 7 anos (CHERNEY, E. A.; et. al. 2013).

HUGALL et. al. (2012) apresentaram os resultados sobre a utilização de recobrimento de RTV para combater e reduzir problemas de corrosão de pino, no topo e na região inferior dos isoladores, em regiões de alta umidade e altas concentrações de poluição. Os pesquisadores observaram que o recobrimento fez com que a corrente de fuga diminuísse significativamente nas amostras recobertas (HUGALL, A.; 2012).

NOBREGA et. al. (2016) estudaram a utilização de borracha de silicone vulcanizável à temperatura ambiente, juntamente com 5% de um material obtido na vegetação da região nordeste brasileira, investigando assim o desempenho deste recobrimento frente a medições de correntes de fuga e da recuperação da hidrofobicidade dos isoladores após ensaios de exposição a névoa salina. Em tal estudo, observou-se diminuição significativa da corrente de fuga no material contendo 5% do novo produto. Sobre a recuperação de hidrofobicidade, suas conclusões apontam que a mistura que contém o novo material reduziu em 15 dias a recuperação da hidrofobicidade após os ensaios de exposição a névoa salina (NOBREGA, R. B.; 2016).

FONTANELLA et. al. (2008) estudaram o comportamento de recobrimentos de esmalte de quartzo, tinta poliéster em pó, resina acrílica, silicone e poliuretano, frente a processos de intemperismo como exposição à radiação UV e exposição à névoa. Antes do envelhecimento, o substrato de vidro recoberto com silicone apresentou melhores resultados para o ângulo de contato, cerca de 35% maior do que os demais. Após a exposição à radiação UV, o recobrimento de silicone foi o único que manteve constante o valor do ângulo de contato. Os demais recobrimentos apresentaram diminuição nos valores. Após o ensaio de névoa salina, todos os recobrimentos apresentaram diminuição no ângulo de contato maior que

5%, exceto para o recobrimento de silicone que apresentou apenas 2% de diminuição (FONTANELLA, C. A.; OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D.; 2008).

SEYEDMEHDI et. al. (2012) compararam o desempenho entre recobrimentos sintetizados em formulações com diferentes concentrações de alumina tri-hidratada (ATH) e nano partículas de fluoreto. O interesse em se utilizar diferentes concentrações de cargas foi o de observar a variação das propriedades de resistência à tração e erosão, diferenças na adesão dos materiais ao substrato, aspecto superficial do recobrimento por micrografias de MEV, medidas do ângulo de contato antes e após o envelhecimento em câmara UV. Observou-se que as formulações com maiores concentrações de ATH apresentaram melhor resistência ao processo de trilhamento e erosão. Isto pode ser explicado pela capacidade da alumina em dissipar o calor dos fenômenos de arco-seco. O autor menciona que apenas formulações com 35% de ATH poderiam passar nos ensaios de 3,25 kV. A adesão das formulações manteve-se similar em todas as amostras, assim como as amostras comerciais usadas como padrão. A partir das micrografias de MEV notou-se que os recobrimentos superhidrofóbicos formaram uma camada mais rugosa, o que ajuda no aumento da hidrofobicidade do material, fazendo com que haja uma diminuição na área de contato entre a superfície e a água. As análises de ângulo de contato mostraram que as formulações com maiores concentrações de materiais particulados (nano partícula e ATH) possuem ângulos de contatos mais hidrofóbicos. Por fim, obteve-se melhora na resistência dos materiais após o envelhecimento quando comparados com amostras comerciais, provando assim a utilidade das nano partículas, visto que as amostras comerciais não possuem esse material em sua composição (SEYEDMEHDI, S. A.; ZHANG, H.; ZHU, J.; 2012).

JAHROMI, et. al. (2008) testaram quatro materiais comerciais, à base de borracha de silicone vulcanizável à temperatura ambiente, utilizados como recobrimento para isoladores de linhas de alta tensão a fim de se estudar a desempenho relativo desses diferentes recobrimentos frente a ensaios de envelhecimento em laboratório e envelhecimento em campo. O autor associa a vida útil dos isoladores com redução das cadeias de baixa massa molecular (low molecular weight – LMW) que fazem com haja mudanças permanentes na hidrofobicidade dos compostos. Um dos principais fatores para a redução das cadeias de baixa massa molar são as chuvas ácidas, que causam despolimerização dos grupos moleculares presentes no recobrimento. Esse fenômeno de quebra das

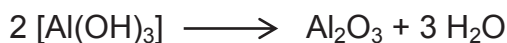
cadeias poliméricas faz com que o material tenha diminuição no tamanho de cadeia, afetando assim as propriedades físico-químicas do material como: tensão de ruptura, alongamento e dureza. O teste de envelhecimento foi realizado com uma solução de ácido nítrico de pH 4 durante duas semanas a 80 °C. Observou-se que todos os recobrimentos apresentaram mudanças nas propriedades físico-químicas como aumento da dureza e diminuição da tensão de ruptura e do alongamento. Os materiais envelhecidos em campo por 6 e 10 anos, mostraram grande capacidade de recuperação de hidrofobicidade após 24 horas (JAHROMI, A. N.; et. al. (2008).

SUWARNO, et. al. (2012) estudaram a influência de recobrimentos de silicone em isoladores com diferentes formatos, isolador pilar, isolador de suspensão e isolador de ancoragem envelhecido em campo, utilizados em diferentes tensões elétricas e em regiões com grande concentração de poluição. Foi possível observar que para todos os casos houve significativa diminuição na voltagem de descargas disruptivas fase-terra (*flashover*). Observou-se também que para todos os casos a hidrofobicidade dos isoladores antes do envelhecimento aumentou de 50 ° para 105 °, fazendo com que a interação da superfície com a água fosse menor, prevenindo assim possíveis acúmulos de água na superfície dos isoladores. Após o envelhecimento em campo o ângulo de contato se manteve na faixa de 91 ° a 100 °. Isso pode ser explicado pela atividade das moléculas de silicone presentes no recobrimento. A utilização de recobrimento possibilitou também uma redução na temperatura da superfície dos isoladores, evidenciando uma diminuição dos processos de descargas elétricas na superfície do material (SUWARNO; WIBOWO, A. B.; 2012).

CHERNEY, et. al. (2014) realizaram estudos a fim de se determinar o momento no qual se observa uma maior probabilidade de ocorrer fenômenos elétricos de superfície e de se determinar o fim da vida útil do material. A maior probabilidade de ocorrer falhas elétricas, está relacionado com a redução das moléculas de baixa massa molecular que causam diminuição da hidrofobicidade e aumento no tempo de recuperação da hidrofobicidade da superfície do material, acarretando na solubilização de partículas que formam uma camada condutiva na superfície do isolador. Sabe-se que essa manutenção do ângulo de contato é originada pela difusão das cadeias de polidimetilsiloxano (PMDS) do interior para a superfície do material, mantendo constante o caráter hidrofóbico do material. Geralmente, o fim da vida útil do material se dá quando não se observa recuperação

da hidrofobicidade após 24 horas. Pode-se concluir que a vida útil do material pode ser aumentada com manutenção e lavagens com água (CHERNEY, E. A.; et. al. 2014).

HOMMA et. al. (1998) utilizaram ensaios de termogravimetria (TGA) para avaliar e quantificar a degradação de superfícies de silicone, utilizados como recobrimentos de isoladores de alta tensão. Os ensaios de TGA foram realizados até temperatura de 750 °C em uma taxa de 20 °C/min, utilizou-se diferentes concentrações de alumina tri-hidratada (ATH) na composição de diferentes borrachas de silicone, estudou-se também o comportamento de uma borracha de silicone vulcanizada à alta temperatura com 50 % de ATH em sua composição. Foi possível observar para esses materiais duas perdas de massa, a 275 °C se tem a perda de água do ATH, seguindo a seguinte reação química:



A segunda perda de massa é relacionada à perda de compostos voláteis presentes na composição química da matriz de silicone através do processo de despolimerização. A análise dos compostos após envelhecimento mostrou uma diminuição da fração correspondente à segunda perda de massa, evidenciando assim perda de grupos de baixa molecular (HOMMA, H.; et. al. 1998).

GEORGE, et. al. (2014) estudaram, juntamente com a TERNA (Operadora do sistema de transmissão italiana), uma série de testes e ensaios que ajudariam na avaliação da aplicação de recobrimentos de silicone. O estudo aborda aspectos desde a escolha do silicone até métodos de cura e envio dos materiais. Os ensaios são realizados periodicamente em peças envelhecidas em campo, a fim de se observar variações de espessura, aderência, nível de poluição, hidrofobicidade e tempo de recuperação. Amostras utilizadas durante 6 anos em regiões com alta salinidade, maiores que 160 kg/m³, mostraram tempo médio de recuperação de 55 horas para a parte inferior e 145 horas para a parte superior, após lavagem. Com isso, chuvas periódicas são capazes de atuar na limpeza da superfície dos isoladores, prolongando assim a vida útil dos materiais. Após cerca de 8 anos de estudo, nenhum evento de descargas disruptivas fase-terra (*flashover*) foi registrado e a aderência das coberturas mantiveram-se dentro do esperado (GEORGE, J-M; et. al. 2014).

Com isso pode-se observar que ainda não há uma correlação ideal entre o tipo de recobrimento de silicone a ser utilizado, como os processos de envelhecimento podem atuar no desempenho do material e a utilização de diferentes técnicas de caracterização dos materiais que possam servir como critérios para a avaliação da vida útil das peças de isoladores.

Este trabalho por meio de técnicas físico-químicas pretende avaliar recobrimentos a base de borracha de silicone antes e após processo de intemperismo artificial, e assim poder entender os processos de degradação desses materiais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Foram adquiridas três amostras comerciais líquidas de borracha de silicone vulcanizada a temperatura ambiente (RTV) que foram identificadas como: A, B e C. Por se tratarem de amostras comerciais os nomes dos fabricantes não serão explicitados.

Também foram usadas placas de vidro nas dimensões de:

- 125 x 60 mm;
- 76 x 26 mm.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Obtenção dos corpos de prova.

As amostras de Silicone RTV, foram depositadas sobre placas retangulares do mesmo material que os isoladores (FIGURA 14) a fim de se reproduzir condições e interações entre o silicone e o vidro. As amostras não foram depositadas diretamente sobre os isoladores devido ao dimensional das peças, o que inviabilizaria a realização dos ensaios de envelhecimento devido ao tamanho e forma de posicionamento dos corpos de prova. A deposição foi feita por meio de jateamento *airless*, utilizando equipamento da marca Titan, modelo 450-E, metodologia similar à empregada industrialmente, e um tempo de cura de 24 horas e temperatura ambiente ($\approx 25\text{ }^{\circ}\text{C}$). É importante salientar que não foi possível o controle da espessura das camadas devido à metodologia empregada, resultando assim em amostras com duas e três camadas de aplicação.

3.2.2 Termogravimetria (TGA)

O ensaio de termogravimetria (TGA) foi realizado em um equipamento TG 209 F3 Tarsus da marca Netzsch, com base na norma ASTM D 1131, em cerca de 10 mg de amostra retiradas do recobrimento aderido à placa de vidro. Os ensaios foram realizados nas seguintes condições:

- Faixa de temperatura e atmosfera:
 - De 23 a 550 °C – nitrogênio (N₂);
 - De 550 a 900 °C – oxigênio (O₂).
- Fluxo dos gases: 15 mL/min;
- Taxa de aquecimento: 20 °C/min.

FIGURA 14: IMAGEM ILUSTRATIVA DO PROCESSO DE APLICAÇÃO DOS RECOBRIMENTOS DAS PLACAS DE VIDRO.



FONTE: O autor (2018).

3.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A temperatura de fusão dos materiais e o teor de cristalinidade a partir da análise de DSC. A cristalinidade pode ser calculada de acordo com a fórmula abaixo:

$$\theta \text{ (cristalinidade)} = \frac{\Delta H_{fs}}{\Delta H_{100}} \times 100\%$$

O ensaio de calorimetria exploratório diferencial (DSC) foi realizado em um equipamento DSC 204 F1 marca Netzsch, com base na norma ASTM D 3418, em 10 mg de amostra retiradas diretamente do recobrimento aderido à placa de vidro. Os ensaios foram realizados nas seguintes condições:

- Faixa de temperatura e atmosfera:
 - De -130 a 30 °C – Nitrogênio (N₂);

- Fluxo dos gases: 15 mL/min;
- Taxa de aquecimento: 20 °C/min.

3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS)

O ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (MEV/EDS) foi realizado utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca Tescan e modelo VEGA 3 e detector de energia dispersiva de raios X (EDS) marca Oxford, nas seguintes condições de ensaio. Os corpos de prova utilizados para avaliação química foram posicionados no porta amostra com fita de carbono dupla face específica para o equipamento e então analisados. Quanto aos corpos de prova para avaliação da topografia superficial, os mesmos foram metalizados por deposição de 10 (dez) nanômetros de ouro sobre a superfície.

Nos corpos de prova não metalizados foi realizada e análise química por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), e nos corpos de prova metalizados foram obtidas as micrografias da superfície das amostras por meio de detecção de elétrons secundários (SE).

O ensaio de MEV nos forneceu micrografias para caracterização de possíveis mudanças superficiais/morfológicas das amostras, já o ensaio EDS e forneceu as mudanças de concentrações relativas dos compostos químicos presentes nas formulações.

3.2.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)

O ensaio de microscopia de força atômica foi realizado utilizando um microscópio de força atômica da marca Park, modelo XE7. O ensaio foi realizado em áreas de 40 x 40 µm, utilizando a metodologia de não-contato, velocidade de varredura de 0,7 Hz e resolução de 256 pixels.

3.2.6 Ângulo de contato (Hidrofobicidade)

O ensaio de hidrofobicidade pelo método do ângulo de contato foi realizado antes e após os períodos de envelhecimento acelerado em câmara de intemperismo. O ensaio foi realizado em cinco pontos da amostra no momento em que as amostras foram retiradas da câmara de envelhecimento e 96 horas após a retirada. O equipamento utilizado foi um tensiômetro óptico, Theta Lite. A metodologia de ensaio consiste em depositar uma gota de água de volume controlado, neste caso 10 µL, sobre a superfície do material a ser testado. A medição se inicia no momento em que a gota toca o material. O teste foi programado para fazer a aquisição de dados por 20 segundos.

3.2.7 Ensaio de Inchamento

O ensaio de inchamento foi realizado conforme ASTM D 6814 e em triplicata nas seguintes condições:

- 24 horas de imersão;
- Temperatura ambiente;
- Solvente: Toluol PA, marca Synth.

Os corpos de prova foram pesados antes e depois da imersão em uma balança analítica marca Shimadzu, modelo AX 200, a fim de identificar o quanto de solvente permearia em cada um dos corpos de prova e o cálculo foi realizado conforme a equação abaixo:

$$\text{Inchamento (\%)} = \frac{\text{Massa Final} - \text{Massa Inicial}}{\text{Massa Inicial}} \times 100$$

O tolueno foi escolhido como solvente por possuir valor ideal de potencial químico reduzido, conforme estudado por Takeshita (2010).

3.2.8 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR/ATR)

O ensaio foi realizado com um micro-FTIR, marca Bruker, modelo Lumos. A aquisição dos espectros foi realizada no modo Reflectância Total Atenuada (ATR) utilizando um cristal de germânio, na faixa de 4000 a 600 cm⁻¹, detector de telureto de mercúrio e cádmio MCT, 64 varreduras, resolução espectral de 4 cm⁻¹.

3.2.9 Envelhecimento em câmara *Weather-Ometer*

A exposição ao intemperismo artificial foi realizada em câmara *Weather-Ometer*, marca Atlas, modelo Ci4000, com base na norma ASTM G155. As condições operacionais de exposição utilizadas foram: irradiância automática = $0,35 \pm 0,05 \text{ W/m}^2$ a 340 nm, temperatura do painel preto = $63 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, ciclo = 102 minutos de luz e 18 minutos de luz com aspersão, sistema de filtros = interno e externo de borosilicato. Os períodos de envelhecimento realizados foram: 1000, 2000, 3000 e 4000 horas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DOS COMPOSTOS

4.1.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR/ATR)

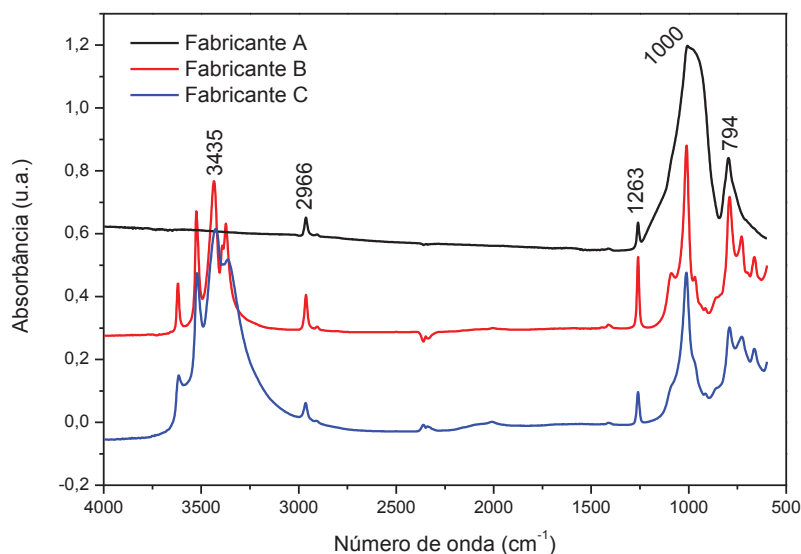
Na FIGURA 15 são apresentados os espectros obtidos para as amostras de revestimentos de borracha de silicone tipo RTV dos fabricantes A, B e C. Nos espectros dos fabricantes B e C é possível observar bandas na região de 3500 cm^{-1} características dos estiramentos das ligações químicas do grupamento OH presente no composto alumina trihidrata $\text{Al}(\text{OH})_3$, que é utilizado como aditivo antichama e para melhorar a resistência ao trilhamento elétrico. Essas bandas não foram observadas para amostra A indicando que esse composto químico não foi utilizado nessa formulação. As bandas em 2966 e 1263 cm^{-1} foram encontradas nas três amostras, e são características ao estiramento assimétrico das ligações C-H nos grupos metila e deformação simétrica das ligações $\text{Si}-\text{CH}_3$ respectivamente, ambas encontradas no polímero polidimetilsiloxano.

Na região em torno de 1000 cm^{-1} há uma banda bastante intensa, mais definida para as amostras dos fabricantes B e C e mais alargada para o fabricante A que tem a contribuição de absorção de vibração $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ da base dos revestimentos. Essa sobreposição de absorções dos componentes também ocorre nas bandas abaixo de 700 cm^{-1} para as amostras B e C. A banda em 794 cm^{-1} pode

ser atribuída ao estiramento de ligações do grupo $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, sendo observada em todos os 03 materiais.

Pelos espectros obtidos foi verificado que todos os três materiais possuem como polímero base o polidimetilsiloxano (PDMS).

FIGURA 15 ESPECTROS DE FTIR OBTIDOS POR REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA (ATR) NA SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS.



FONTE: O autor (2018).

4.1.2 Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS)

Os resultados obtidos no ensaio de EDS (TABELA 1) ilustraram a presença do elemento químico Al presente no composto $\text{Al}(\text{OH})_3$ encontrado nas composições dos fabricantes B e C, confirmando a presença desse composto que já havia sido indicada pelo ensaio de FTIR devido a banda de OH. Este material é adicionado para melhora das propriedades elétricas do material. Pode-se observar, também, que o alargamento das bandas presentes na região de 1000 cm^{-1} pode estar relacionada ao alto teor de silício (Si), que é encontrado tanto na composição do polímero PDMS quanto como carga em forma de SiO_2 , que é utilizado para melhora das propriedades mecânicas e elétricas do material. Além disso, nas amostras dos fabricantes A e C foi encontrado o elemento químico titânio indicando a presença do composto dióxido de titânio (TiO_2), utilizado para melhora das propriedades de resistência a radiação UV. Por estes resultados verificasse que apesar de

apresentarem o mesmo polímero base em suas composições cada um dos fabricantes utiliza formulação contendo cargas e aditivos diferentes, o que pode alterar diretamente o comportamento frente a processos de degradação e resistência a radiação UV.

TABELA 1: COMPOSIÇÕES QUÍMICAS RELATIVAS OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS DOS FABRICANTES A, B E C.

Fabricante	C(%)	O(%)	Si(%)	Ti(%)	Al(%)
A	33,28	27,15	38,37	1,2	X
B	19,30	47,53	15,18	X	17,99
C	34,68	30,48	28,28	1,01	5,31

FONTE: O autor (2018).

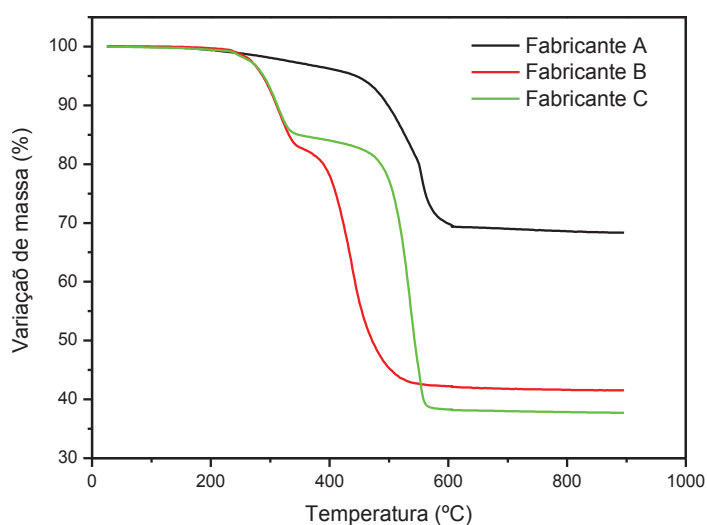
4.1.3 Termogravimetria (TGA)

Os resultados obtidos no ensaio de termogravimetria estão apresentados na FIGURA 16 e na TABELA 2. A amostra do fabricante A apresenta apenas uma perda de massa entre 200 °C e 600 °C, que corresponde à decomposição do silicone por pirólise e, provavelmente, devido à grande quantidade de óxido de silício presente na amostra pode ter ocorrido a dificuldade da pirólise desse polímero, que foi queimado com a entrada do oxigênio em 550 °C. A massa residual corresponde ao óxido de silício usado como carga, ao óxido de silício formado da decomposição do silicone e ao óxido de titânio adicionado como carga.

A amostra do fabricante B apresenta uma primeira perda entre 200 °C e 350 °C, que corresponde à volatilização da água formada pela decomposição hidróxido de alumínio, a segunda perda se refere à pirólise do polímero e a massa residual corresponde ao óxido de alumínio formado pela decomposição do hidróxido de alumínio e óxido de silício formado pela pirólise do silicone.

A amostra do fabricante C apresenta a primeira perda entre 200 °C e 350 °C, que corresponde a volatilização da água formada pela decomposição do hidróxido de alumínio, a segunda perda é a pirólise do polímero, e a massa residual é formada pelo óxido de alumínio formado da decomposição do hidróxido de alumínio, óxido de silício formado pela pirólise do silicone e óxido de titânio adicionados como carga.

FIGURA 16: CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS DOS FABRICANTES A, B E C.



FONTE: O autor (2018).

TABELA 2: PERDAS DE MASSA RELATIVAS OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS DOS FABRICANTES A, B E C NO ENSAIO DE TERMOGRAVIMETRIA.

Fabricante	Perda de Massa até 350 °C (%)	Perda de Massa entre 350 e 600 °C (%)	Massa Residual (%)
A	X	31,69	68,31
B	17,33	41,11	41,56
C	15,43	46,83	37,74

FONTE: O autor (2018).

4.1.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

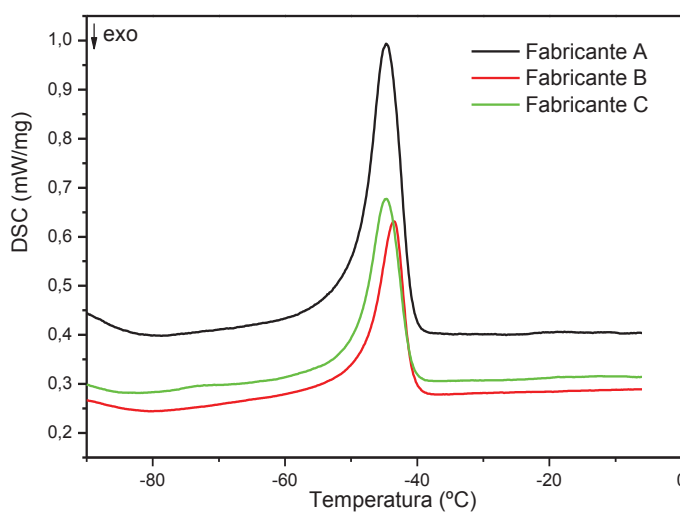
Os resultados obtidos para os ensaios de DSC das amostras iniciais estão apresentados na FIGURA 17. Para a amostra do fabricante A foi possível notar área de fusão maior do que as áreas encontradas para os demais fabricantes, ou seja, foi necessária uma maior quantidade de energia para a fusão de toda fase cristalina do sistema. A quantidade de energia está relacionada ao grau de cristalinidade do material, e no caso das amostras em questão tem uma relação com o grau de entrecruzamento, pois quanto menor o grau de entrecruzamento maior a facilidade

das cadeias poliméricas se ordenarem para a formação de cristais. Ou seja, quanto maior a área de fusão, maior a cristalinidade e menor o grau de entrecruzamento.

Considerando que o resultado obtido no ensaio de TGA mostrou que amostra A possui menor quantidade de material polimérico (TABELA 3) quando comparado com as demais, seria esperado que tivesse a menor entalpia de fusão. No entanto, apresenta o maior valor, indicando que o polímero está menos entrecruzado o que permitiu a formação de maior quantidade de cristalitos durante o resfriamento.

As análises de DSC para as amostras dos Fabricantes B e C apresentaram valores similares para a área relacionada à fusão do material. O ensaio de TGA mostrou que os materiais B e C possuem valores próximos quanto ao teor de polímeros, indicando que possuem características bastante semelhantes quanto ao grau de entrecruzamento e cristalinidade.

FIGURA 17: CURVAS CALORIMÉTRICAS OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS DOS FABRICANTES A, B E C.



FONTE: O autor (2018).

4.1.5 Ensaio de Inchamento

Os resultados do ensaio de inchamento (TABELA 4) apresentaram que a amostra do fabricante A inchou cerca de 180% indicando maior facilidade do solvente, toluol, em penetrar no interior do material. Essa facilidade de penetração está relacionada ao entrecruzamento da amostra, quanto menor o entrecruzamento

e maior a penetração de solvente no interior do material. Esse resultado confirma os dados obtidos no DSC (TABELA 3) de que o material do fabricante A apresenta cristalinidade maior, permitida pelo menor entrecruzamento da amostra, enquanto os materiais dos fabricantes B e C apresentam cristalinidades semelhantes entre si, que também pode ser observado no ensaio de inchamento onde as duas amostras apresentaram valores similares de porcentagem de inchamento.

TABELA 3: RESULTADOS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DOS FABRICANTES A, B E C NO ENSAIO DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).

Fabricante	Temperatura de Fusão (°C)	Área sob a curva (J/g)	Cristalinidade
A	-44,8	22,79	60,94
B	-44,1	12,22	32,67
C	-44,9	14,11	37,73

FONTE: O autor (2018).

TABELA 4: RESULTADOS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DOS FABRICANTES A, B E C NO ENSAIO DE GRAU DE INCHAMENTO.

Amostra	Grau de Inchamento (%)
A	180
B	64
C	78

FONTE: O autor (2018).

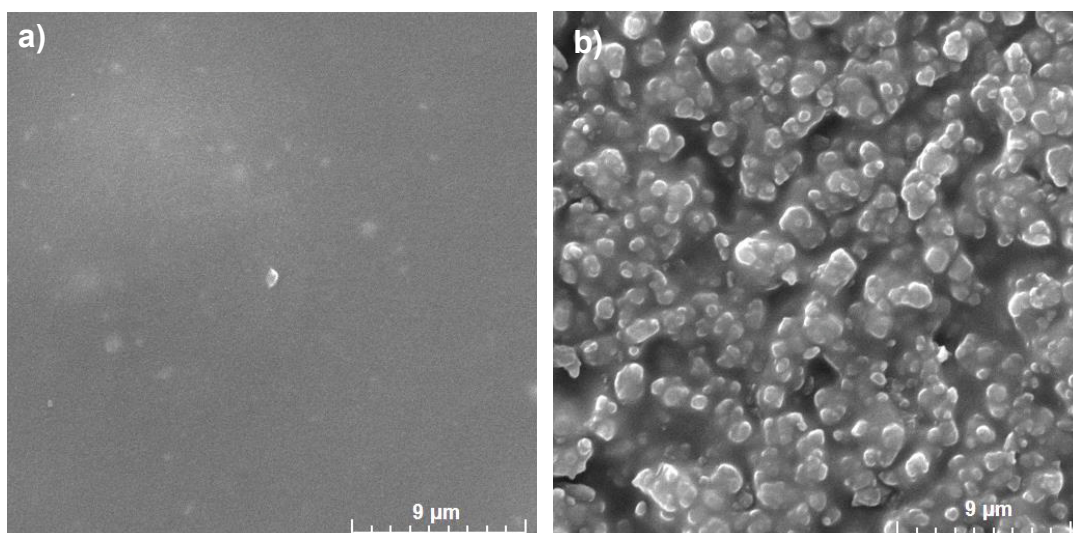
4.1.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

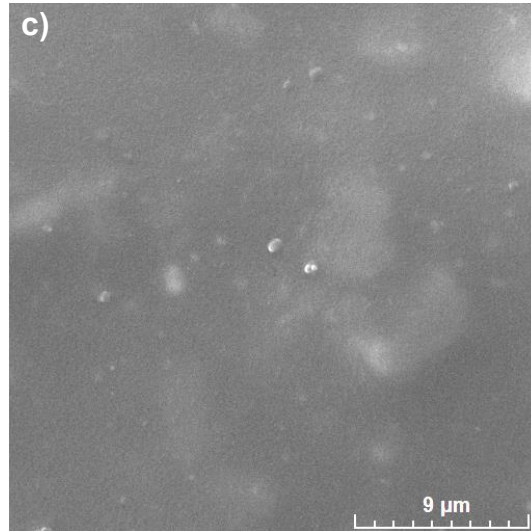
As imagens obtidas no ensaio de microscopia eletrônica de varredura estão apresentadas na FIGURA 18, , pois a migração desses das cadeias de baixa massa molar podem diminuir com a diminuição do tamanho das partículas de cargas, isso porque quanto menor as partículas, maior a área superficial e maior a adesão do material polimérico de forma que a difusão da matriz polimérica fica dificultada (DENG, H.; HACKAM, R. 1999). Dessa forma, os materiais com menores tamanhos

de partículas poderão apresentar maior ação dos processos de degradação devido à dificuldade de liberação desses componentes de baixa massa molar (LMW), que promovem a regeneração do polímero.

foi possível observar diferenças entre as microestruturas das cargas utilizadas em cada um dos compostos, isso porque para o material do fabricante A a superfície está mais plana, provavelmente, devido a carga adicionada possuir granulometria menor que as das demais amostras. Para o material do fabricante B é possível notar a presença de partículas na superfície, provavelmente, causado devido a partículas maiores usadas como carga, dando a impressão de o material polimérico está disperso entre os vazios formados pelo empacotamento das partículas de carga. A amostra C apresenta rugosidade superficial intermediária as amostras anteriores, o que indica granulometria da carga também intermediária. Essa diferença entre tamanho de partículas pode influenciar diretamente nas propriedades relacionadas à hidrofobicidade e de estabilidade dos materiais, pois a migração desses das cadeias de baixa massa molar podem diminuir com a diminuição do tamanho das partículas de cargas, isso porque quanto menor as partículas, maior a área superficial e maior a adesão do material polimérico de forma que a difusão da matriz polimérica fica dificultada (DENG, H.; HACKAM, R. 1999). Dessa forma, os materiais com menores tamanhos de partículas poderão apresentar maior ação dos processos de degradação devido à dificuldade de liberação desses componentes de baixa massa molar (LMW), que promovem a regeneração do polímero.

FIGURA 18: MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO FABRICANTE A (a), FABRICANTE B (b) E FABRICANTE C (c).



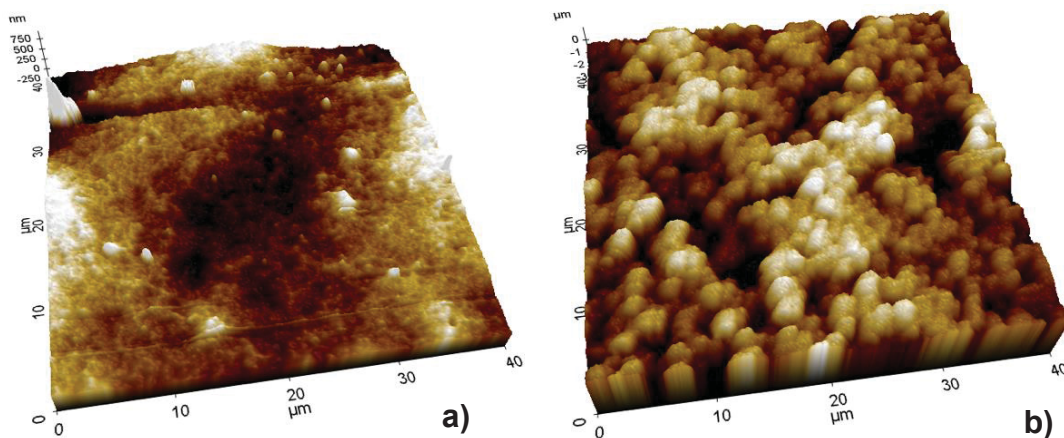


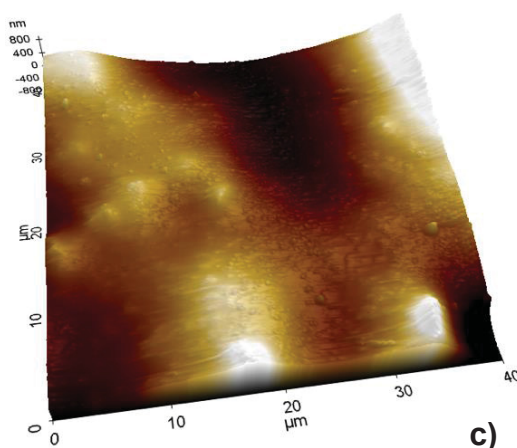
FONTE: O autor (2018).

4.1.7 Microscopia de Força Atômica

Os resultados obtidos no ensaio de microscopia de força atômica estão apresentados na FIGURA 19 e na TABELA 5. Foi possível observar, assim como no ensaio de MEV, a diferença quanto à topografia da superfície entre as amostras. A amostra do fabricante B apresentou microestruturas com maior irregularidade. As amostras dos Fabricantes A e C apresentaram superfícies mais planas, devido a uma possível, utilização de cargas com menores tamanhos de partículas.

FIGURA 19: MICROGRAFIAS DE FORÇA ATÔMICA DAS AMOSTRAS: FABRICANTE A (a), FABRICANTE B (b), FABRICANTE C (c).





FONTE: O autor (2018).

TABELA 5: VALORES DE RUGOSIDADE SUPERFICIAL.

Fabricante	Rugosidade (nm)
A	78,70 ± 24
B	399,45 ± 126
C	102,28 ± 37

FONTE: O autor (2018).

4.1.8 Ângulo de contato (Hidrofobicidade)

Os resultados do ensaio de medida de ângulo de contato, que representam a hidrofobicidade do material, estão apresentados nas FIGURA 20 e FIGURA 21. Pode-se observar que o maior ângulo de contato inicial foi do fabricante B, aproximadamente 145°, que pode vir a ser explicado pela diferença em sua microestrutura, quando comparado com as amostras dos fabricantes A e C, conforme apresentado nos resultados de microscopia eletrônica de varredura e AFM.

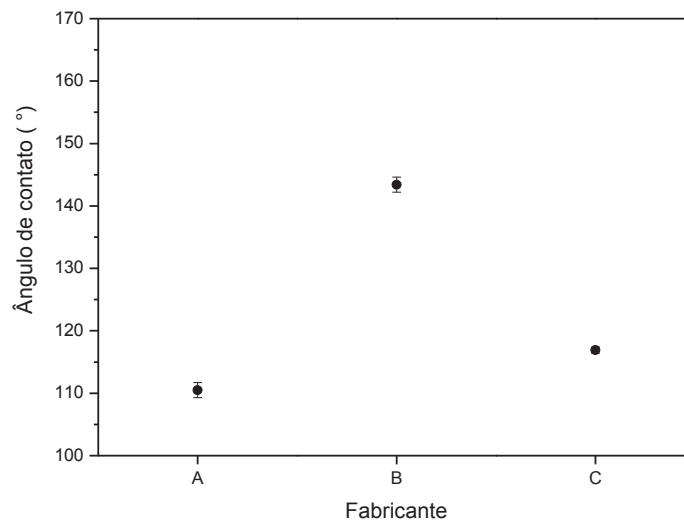
4.2 AVALIAÇÃO DAS AMOSTRAS APÓS ENVELHECIMENTO ARTIFICIAL ACELERADO.

4.2.1 Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS)

Os resultados referentes ao ensaio de EDS estão apresentados nas TABELA 6 a TABELA 11. Foi possível observar que as amostras de todos os

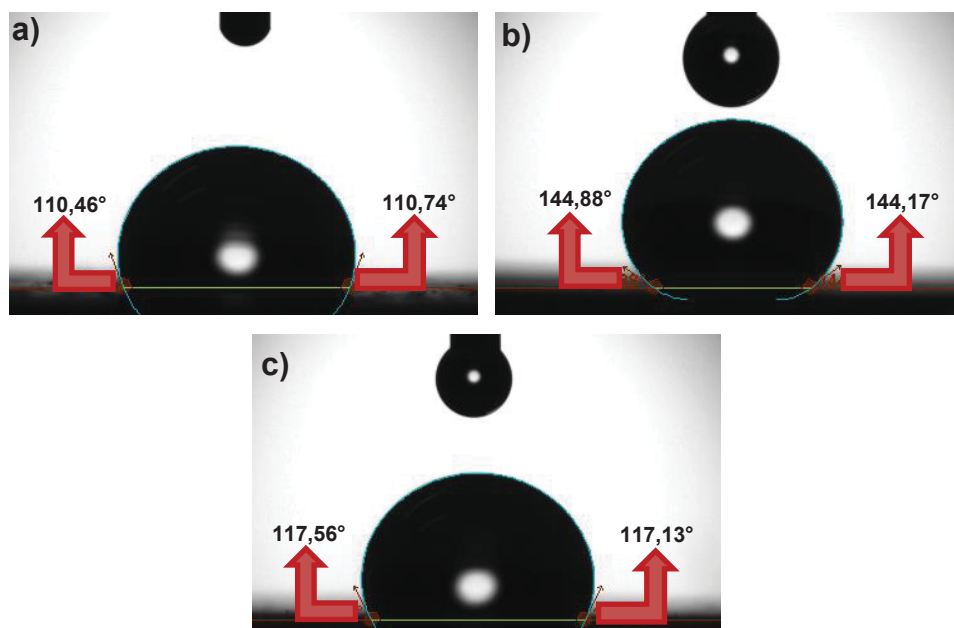
fabricantes apresentaram diminuição do teor de carbono e aumento do teor de oxigênio, isso devido à fotodegradação, que causou a quebra das cadeias permitindo a lixiviação do polímero e expondo as cargas e/ou a remoção dos grupamentos metila do silicone causando entrecruzamento das cadeias (ZHOU, Y.; et. al. 2015).

FIGURA 20: RESULTADOS DO ENSAIO DE HIDROFOBICIDADE INICIAL DOS COMPOSTOS.



FONTE: O autor (2018).

FIGURA 21 IMAGEM ILUSTRATIVA DO ENSAIO DE HIDROFOBICIDADE DO FABRICANTE A (a), FABRICANTE B (b) E FABRICANTE C (c).



FONTE: O autor (2018).

As amostras dos fabricantes A e C apresentaram valores semelhantes, nas concentrações iniciais como dos elementos O e C, enquanto a amostra do fabricante B apresentou menor valor de carbono e maior valor de oxigênio. Esse fato deve-se, provavelmente, a maior exposição das partículas de carga como foi observado pelas imagens de MEV.

TABELA 6: COMPOSIÇÕES QUÍMICAS RELATIVAS OBTIDAS PARA A AMOSTRA DO FABRICANTE A – DUAS CAMADAS.

Período de Envelhecimento (h)	C(%)	O(%)	Si(%)	Ti(%)
0	33,28	27,15	38,37	1,20
1000	29,34	34,50	35,14	1,02
2000	26,69	35,37	36,84	1,1
3000	24,62	38,85	35,51	1,0
4000	21,45	42,16	35,65	0,74

FONTE: O autor (2018).

TABELA 7: COMPOSIÇÕES QUÍMICAS RELATIVAS OBTIDAS PARA A AMOSTRA DO FABRICANTE A – TRÊS CAMADAS.

Período de Envelhecimento (h)	C(%)	O(%)	Si(%)	Ti(%)
0	33,28	27,15	38,37	1,20
1000	27,16	35,93	35,88	1,03
2000	25,52	37,50	35,96	1,02
3000	26,09	38,93	33,98	1,00
4000	22,93	40,42	35,65	1,00

FONTE: O autor (2018).

TABELA 8 COMPOSIÇÕES QUÍMICAS RELATIVAS OBTIDAS PARA A AMOSTRA DO FABRICANTE B – DUAS CAMADAS.

Período de Envelhecimento (h)	C(%)	O(%)	Si(%)	Al(%)
0	19,30	47,53	15,18	17,99
1000	14,26	54,95	11,84	18,95
2000	14,86	53,45	12,66	18,90
3000	14,10	55,16	12,16	18,55
4000	13,31	55,06	13,64	18,00

FONTE: O autor (2018).

TABELA 9: COMPOSIÇÕES QUÍMICAS RELATIVAS OBTIDAS PARA A AMOSTRA DO FABRICANTE B – TRÊS CAMADAS.

Período de Envelhecimento (h)	C(%)	O(%)	Si(%)	Al(%)
0	19,30	47,53	15,18	17,99
1000	13,99	53,62	14,56	17,84
2000	15,18	51,85	18,68	14,29
3000	13,82	54,56	12,78	18,94
4000	13,49	54,52	14,41	17,58

FONTE: O autor (2018).

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os resultados das análises de microscopia eletrônica de varredura estão apresentados nas FIGURA 22 à FIGURA 24. Nota-se aumento da rugosidade superficial com o aumento do tempo de envelhecimento, principalmente para as amostras A e C. Essa modificação da superfície pode ser atribuída exposição partículas das cargas utilizadas devido à degradação e lixiviação do material polimérico, como já indicado pelo resultado de EDS.

Para as amostras do fabricante B (FIGURA 23) nota-se a perda do material polimérico, que preenche as cavidades formadas pelas partículas de carga, devido à da degradação pela radiação UV, assim como para as amostras dos demais

fabricantes. Porém, diferente do aparecimento das microestruturas observado para as amostras anteriores, é possível nota o aparecimento de cavidades antes preenchidas com polímero.

TABELA 10: COMPOSIÇÕES QUÍMICAS RELATIVAS OBTIDAS PARA A AMOSTRA DO FABRICANTE C – DUAS CAMADAS.

Período de Envelhecimento (h)	C(%)	O(%)	Al (%)	Si(%)	Ti(%)
0	34,68	30,48	5,31	28,28	1,01
1000	27,74	36,39	5,61	29,24	1,03
2000	29,14	37,01	5,22	27,14	0,99
3000	22,78	44,47	5,61	27,13	X
4000	21,62	44,21	4,72	28,34	0,86

FONTE: O autor (2018).

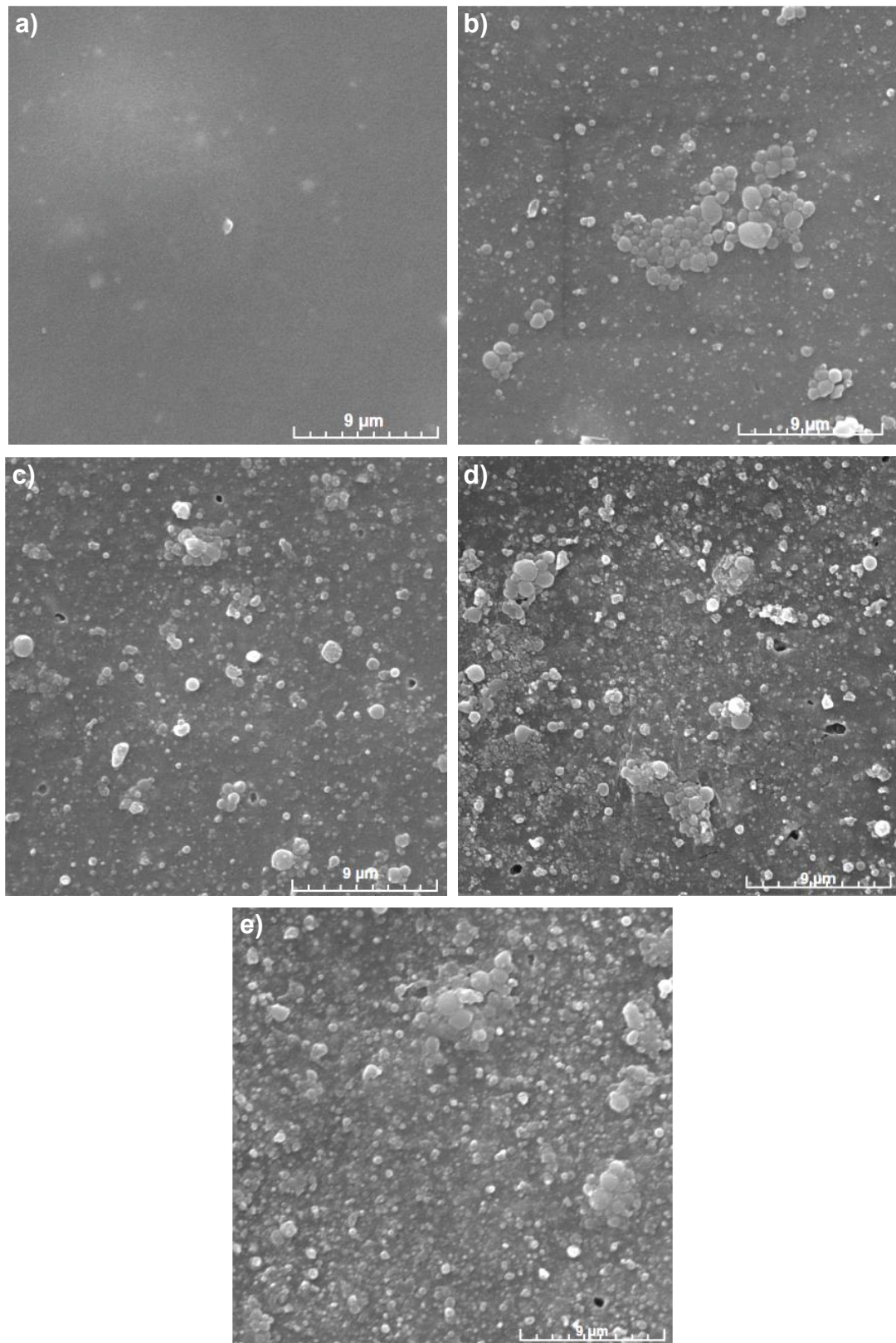
TABELA 11: COMPOSIÇÕES QUÍMICAS RELATIVAS OBTIDAS PARA A AMOSTRA DO FABRICANTE C – TRÊS CAMADAS.

Período de Envelhecimento (h)	C(%)	O(%)	Al (%)	Si(%)	Ti(%)
0	34,68	30,48	5,31	28,28	1,01
1000	27,54	37,23	5,27	28,95	1,02
2000	25,39	40,06	5,47	27,69	1,04
3000	24,22	44,002	5,58	25,30	0,89
4000	22,25	43,46	5,69	27,54	1,06

FONTE: O autor (2018).

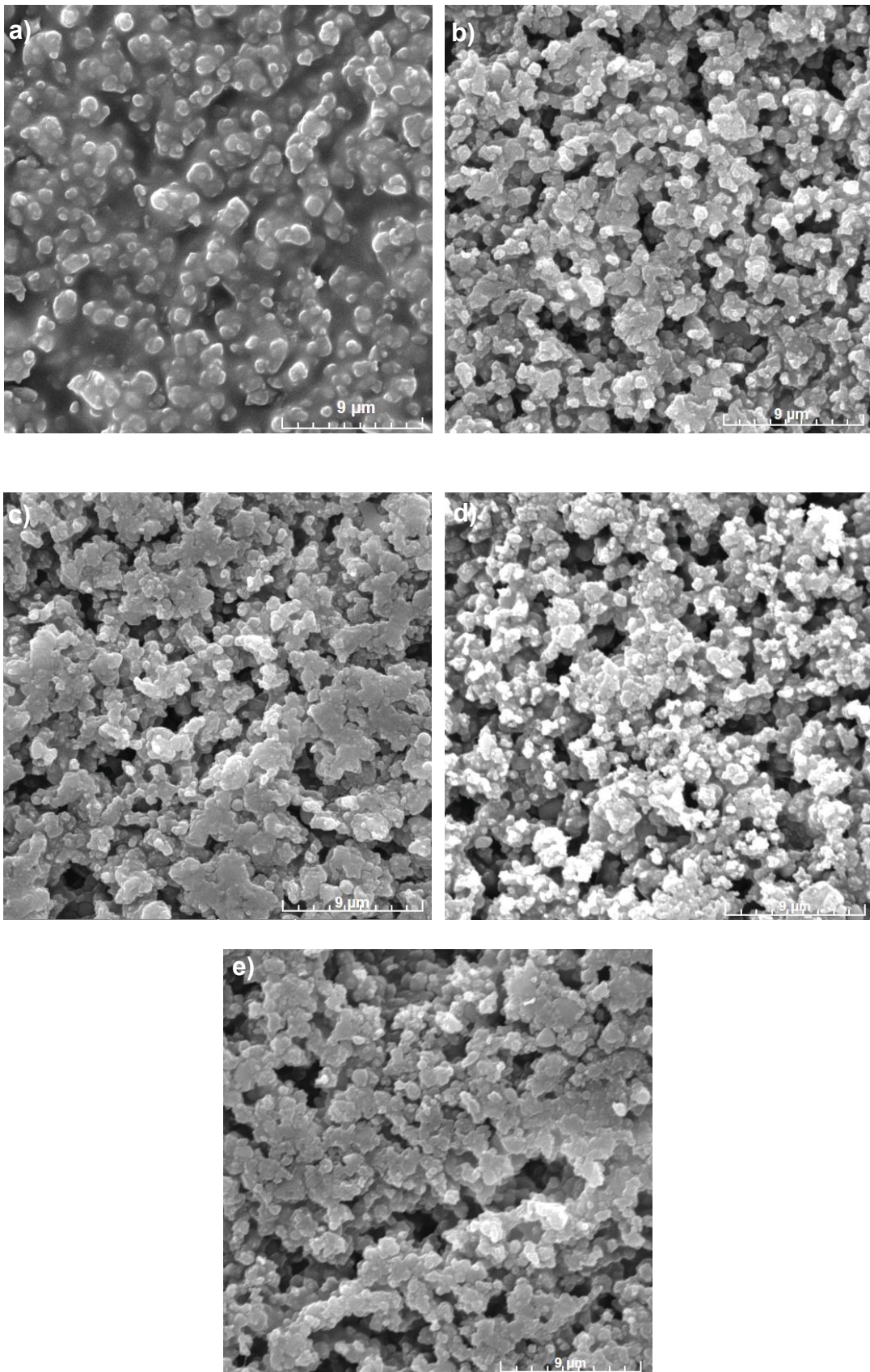
As micrografias referentes às amostras de três camadas apresentaram comportamento semelhante e estão apresentadas nos anexos I, II e III.

FIGURA 22: MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO FABRICANTE A – DUAS CAMADAS: 0 HORA (a), 1000 HORAS (b), 2000 HORAS (c), 3000 HORAS (d) E 4000 HORAS (e).



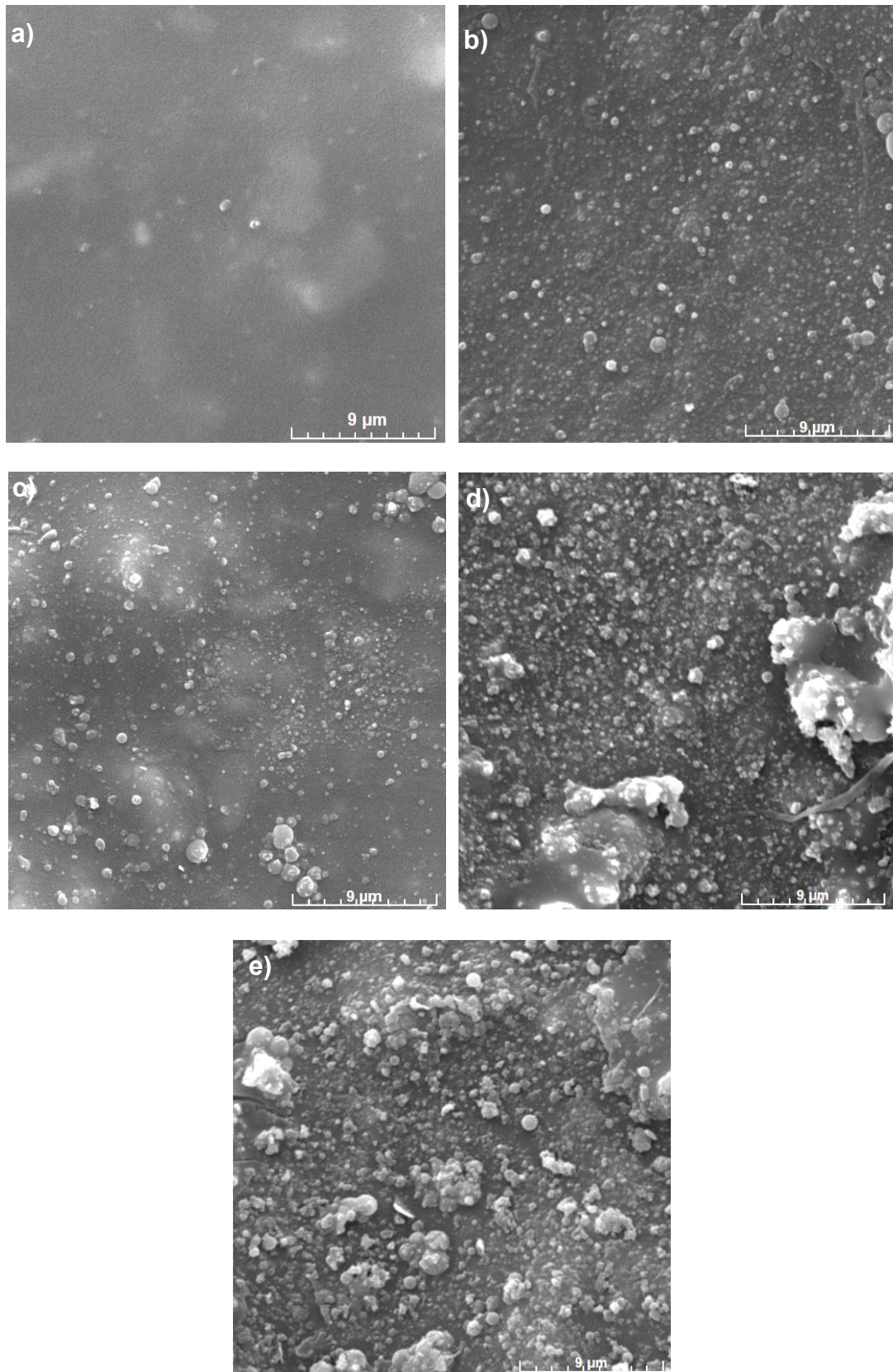
FONTE: O autor (2018).

FIGURA 23: MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO FABRICANTE B – DUAS CAMADAS: 0 HORA (a), 1000 HORAS (b), 2000 HORAS (c), 3000 HORAS (d) E 4000 HORAS (e).



FONTE: O autor (2018).

FIGURA 24: MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO FABRICANTE C – DUAS CAMADAS: 0 HORA (a), 1000 HORAS (b), 2000 HORAS (c), 3000 HORAS (d) E 4000 HORAS (e).



FONTE: O autor (2018).

4.2.3 Microscopia de Força Atômica

A fim de se confirmar a alteração da rugosidade superficial das amostras após o envelhecimento, foi realizado o ensaio de microscopia de força atômica e os resultados estão apresentados nas FIGURA 25 a FIGURA 27 e na TABELA 12. Todas as amostras apresentam alterações na topografia, essas alterações estão de acordo com o que foi observado nos ensaios de MEV. Para as amostras A e C observou-se um aumento da irregularidade da topografia superficial, enquanto a amostra B não apresentou alteração significativa da rugosidade. Essas alterações podem ser explicadas pela degradação e lixiviação do material polimérico fazendo com que as partículas de cargas sejam expostas, aumentando assim a rugosidade das amostras A e C.

FIGURA 25: MICROGRAFIA DE FORÇA ATÔMICA DO FABRICANTE A – DUAS CAMADAS: 0 HORA (a), 1000 HORAS (b), 2000 HORAS (c), 3000 HORAS (d) e 4000 HORAS (e).

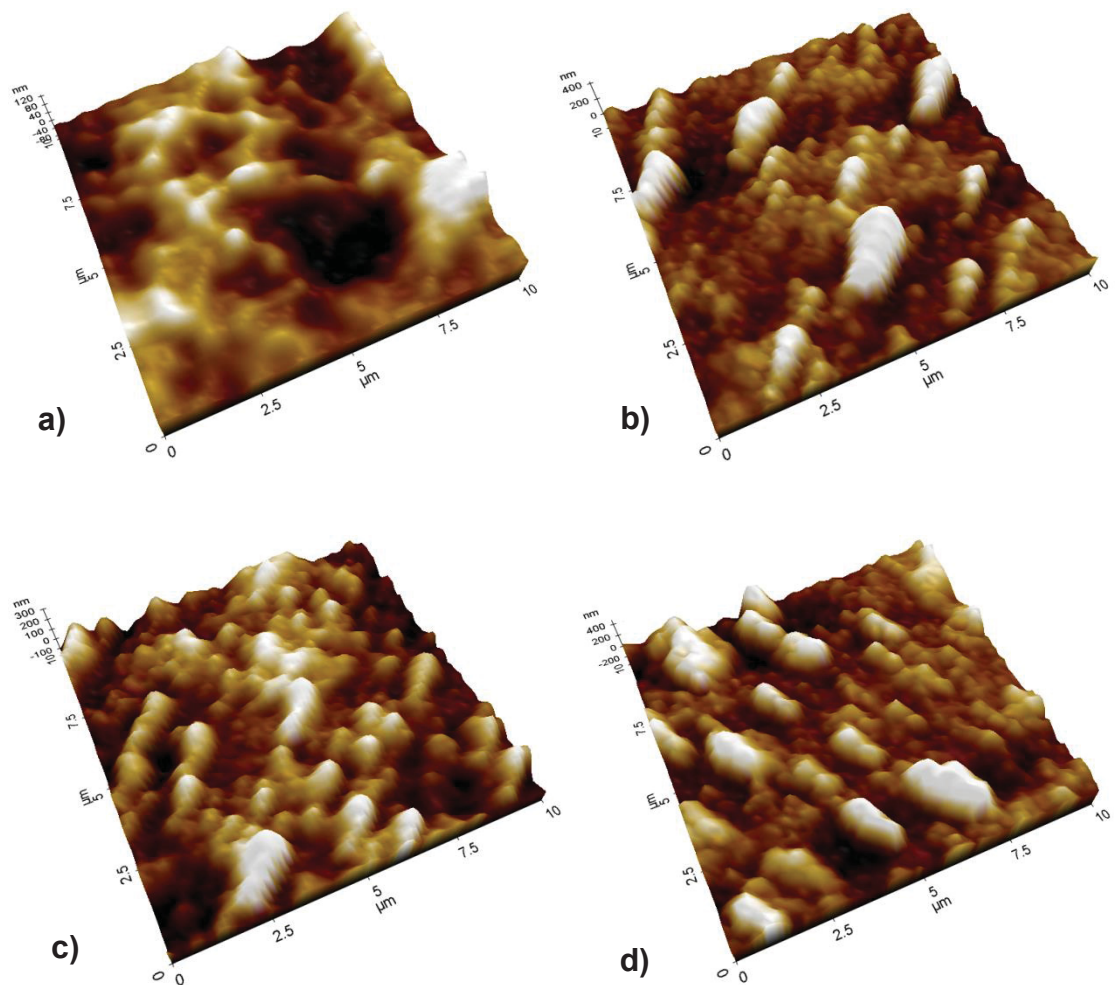
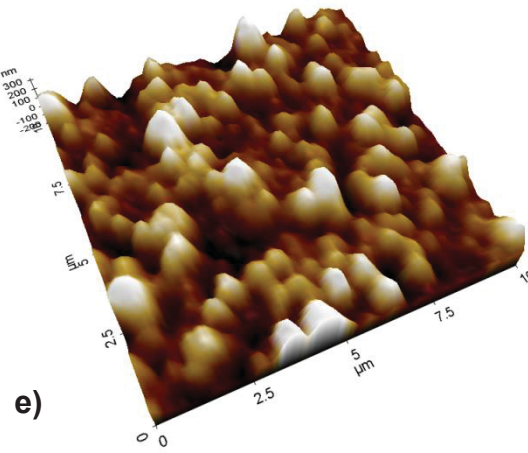


FIGURA 25: MICROGRAFIA DE FORÇA ATÔMICA DO FABRICANTE A – DUAS CAMADAS: 0 HORA (a), 1000 HORAS (b), 2000 HORAS (c), 3000 HORAS (d) e 4000 HORAS (e).



FONTE: O autor (2018).

FIGURA 26: MICROGRAFIA DE FORÇA ATÔMICA DO FABRICANTE B – DUAS CAMADAS: 0 HORA (a), 1000 HORAS (b), 2000 HORAS (c), 3000 HORAS (d) e 4000 HORAS (e).

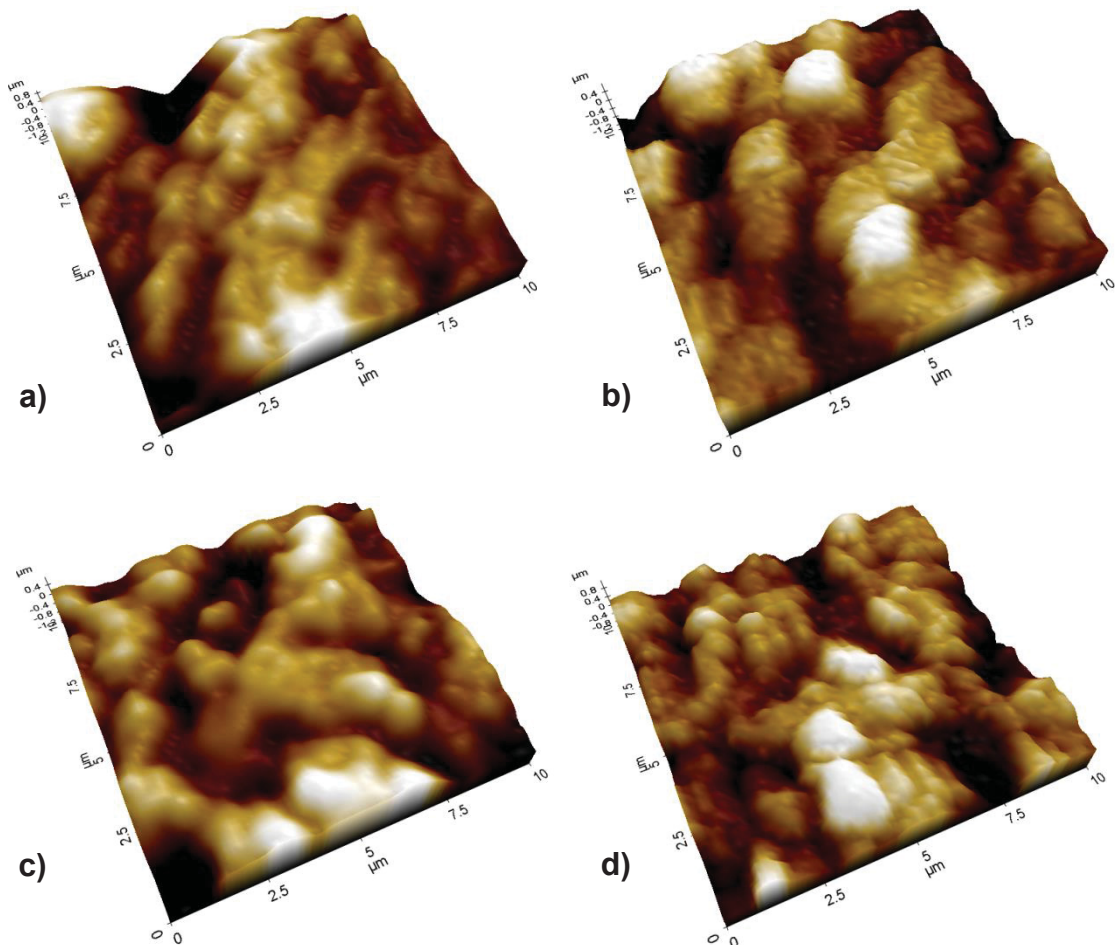
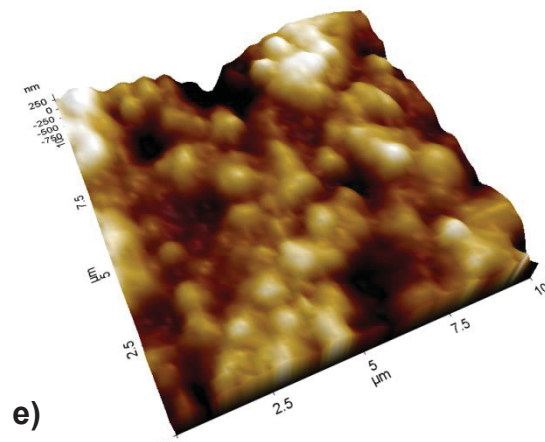


FIGURA 26: MICROGRAFIA DE FORÇA ATÔMICA DO FABRICANTE B – DUAS CAMADAS: 0 HORA (a), 1000 HORAS (b), 2000 HORAS (c), 3000 HORAS (d) e 4000 HORAS (e).



FONTE: O autor (2018).

FIGURA 27: MICROGRAFIA DE FORÇA ATÔMICA DO FABRICANTE C – DUAS CAMADAS: 0 HORA (a), 1000 HORAS (b), 2000 HORAS (c), 3000 HORAS (d) e 4000 HORAS (e).

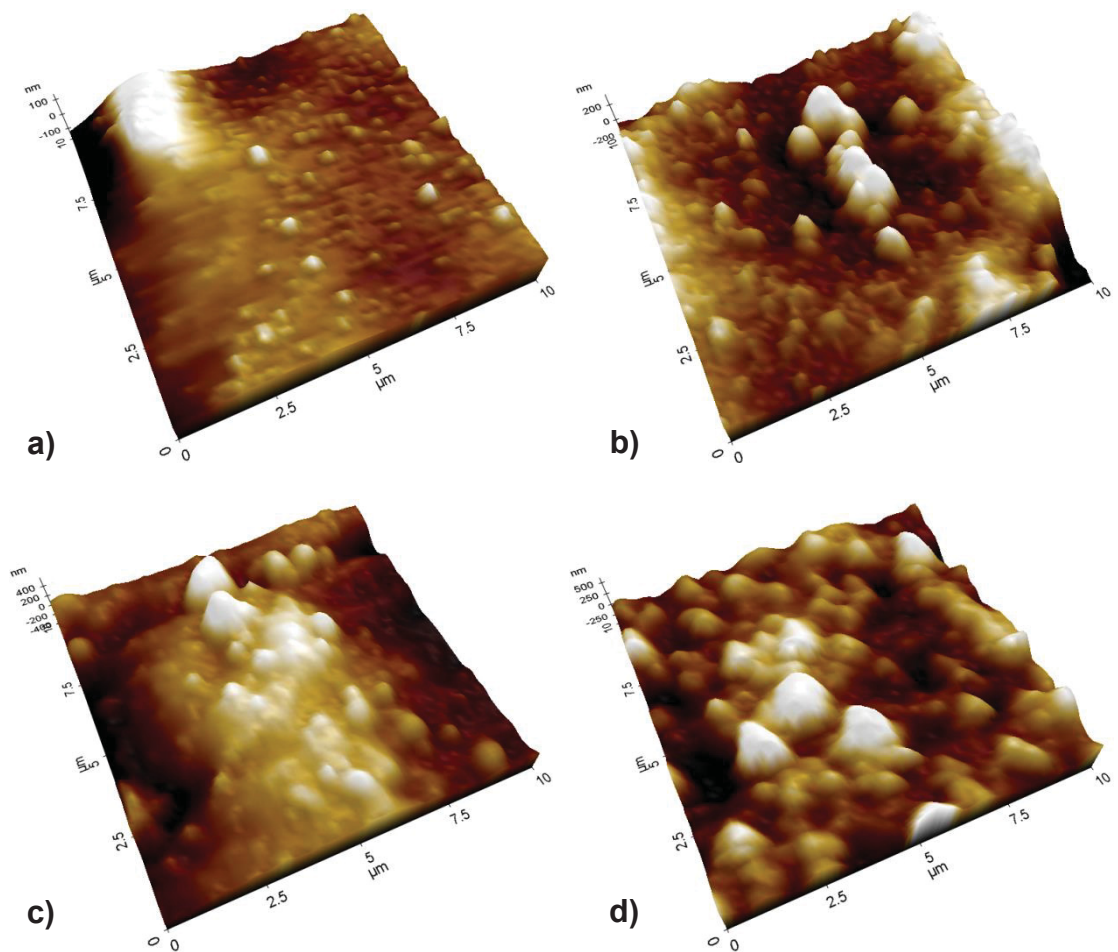
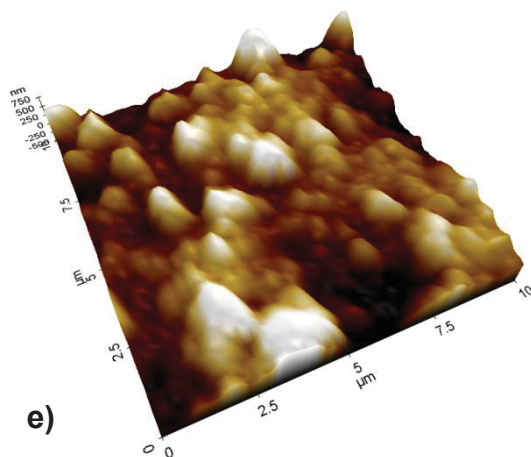


FIGURA 28: MICROGRAFIA DE FORÇA ATÔMICA DO FABRICANTE C – DUAS CAMADAS: 0 HORA (a), 1000 HORAS (b), 2000 HORAS (c), 3000 HORAS (d) e 4000 HORAS (e).



FONTE: O autor (2018).

TABELA 12: RUGOSIDADE SUPERFICIAL PARA AS AMOSTRAS DOS FABRICANTES A, B E C ANTES E APÓS ENVELHECIMENTO.

Tempo de Envelhecimento (h)	Rugosidade (nm)		
	A	B	C
0	78,70 ± 24	399,45 ± 126	102,28 ± 37
1000	97,57 ± 14	373,82 ± 81	291,97 ± 61
2000	151,33 ± 21	443,11 ± 60	431,91 ± 129
3000	171,04 ± 34	380,70 ± 86	458,37 ± 175
4000	171,71 ± 37	321,12 ± 67	505,99 ± 83

FONTE: O autor (2018).

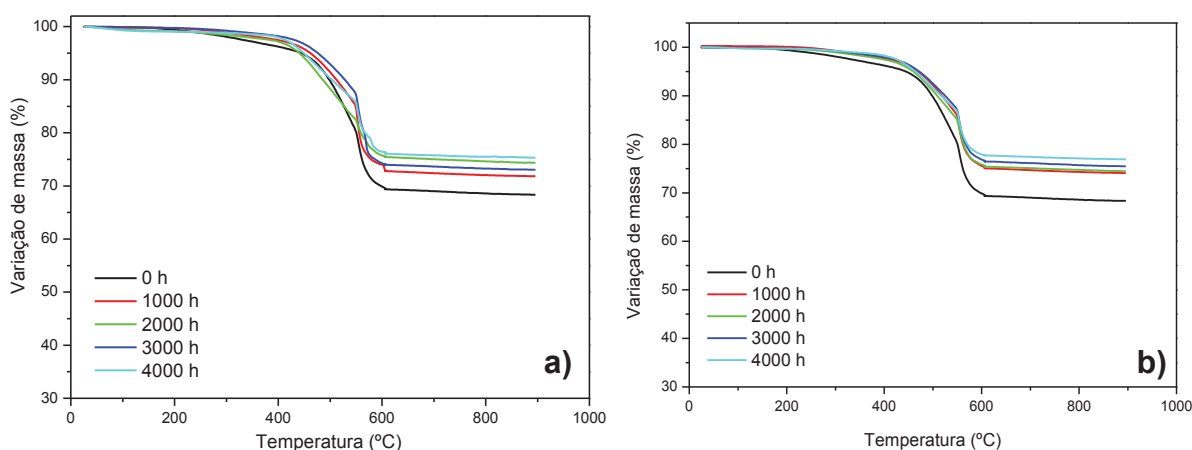
4.2.4 Termogravimetria (TGA)

O ensaio de TGA, para as amostras após o envelhecimento artificial, foi realizado a fim de se identificar alterações quantitativas relacionadas à perda de material polimérico, indicativas, assim, do processo de degradação. O ensaio mostra que após os diferentes períodos de envelhecimento todas as amostras tiveram diminuição na porcentagem de perda de material polimérico, entre 400 e 600 °C. Tal

diminuição reforça a teoria de que o material polimérico pode estar sendo lixiviado e/ou os grupos metila estão sendo removidos.

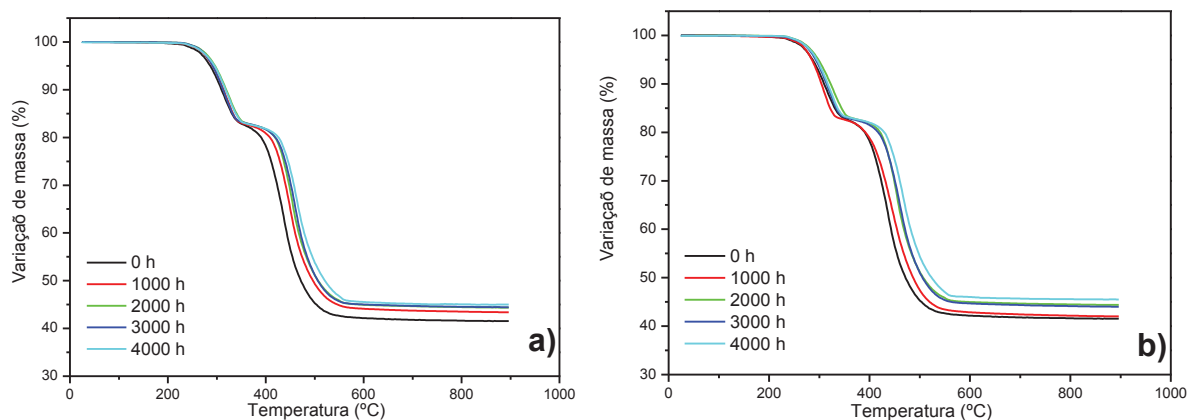
Observou-se que para a amostra do fabricante A (FIGURA 29) houve redução de aproximadamente 7-8% do material polimérico após 4000 horas de envelhecimento artificial. As amostras dos fabricantes B (FIGURA 30) e C (FIGURA 31) apresentaram cerca de 3-4% de redução, o que pode indicar que ambos os materiais possuem resistência a degradação por radiação UV maior que o fabricante A. Essa maior resistência à degradação pode estar associada a diferença de entrecruzamento entre os materiais, apresentado no ensaio de DSC, e a diferença de composição química entre os materiais, apresentado no ensaio de EDS.

FIGURA 29: CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS DO FABRICANTE A: DUAS CAMADAS (a) e TRÊS CAMADAS (b).



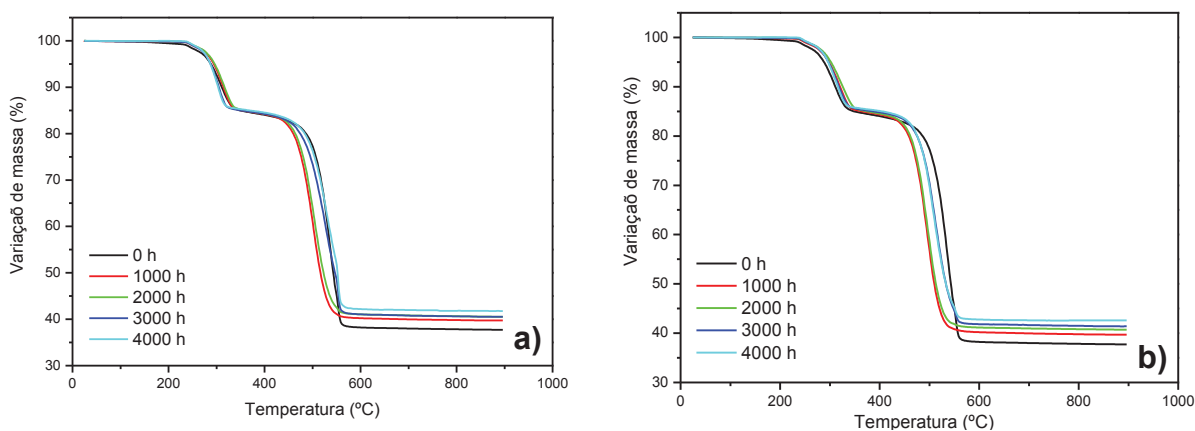
FONTE: O autor (2018).

FIGURA 30: CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS DO FABRICANTE B: DUAS CAMADAS (a) e TRÊS CAMADAS (b).



FONTE: O autor (2018).

FIGURA 31: CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS DO FABRICANTE C: DUAS CAMADAS (a) e TRÊS CAMADAS (b).



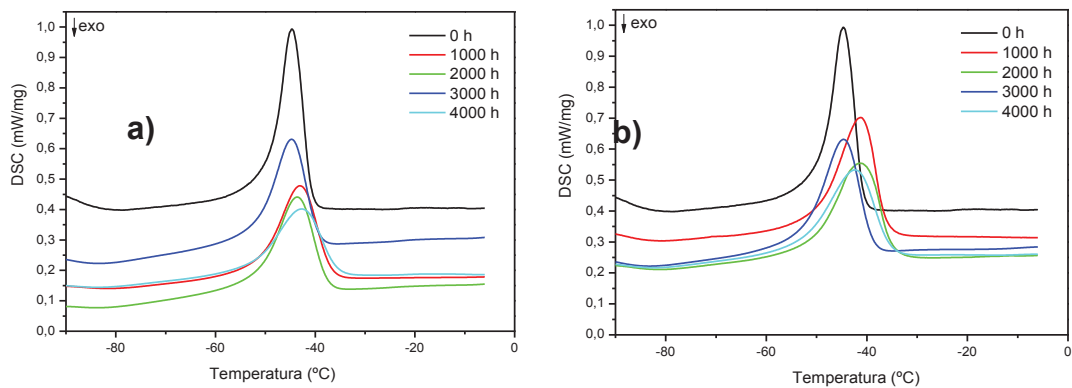
FONTE: O autor (2018).

4.2.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os resultados obtidos para o ensaio de DSC estão apresentados da FIGURA 32 a FIGURA 37. Foi possível observar que todas as amostras apresentam aumento de temperatura de fusão (T_f), deslocamento do pico de fusão para a direita, até 2000 horas de envelhecimento artificial. A partir das 3000 horas observa-se redução de T_f . O aumento inicial está relacionado a processos de quebra de cadeias que ocorrem, preferencialmente, até 2000 horas, após esse período observamos a diminuição da T_f indicando uma inversão de processos, ocorrendo preferencialmente o entrecruzamento das cadeias.

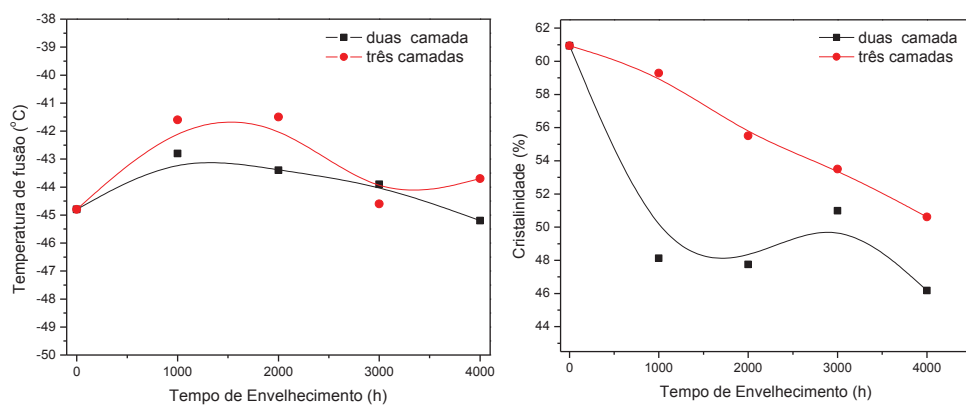
Os resultados da variação de cristalinidade apresentaram redução ao longo dos períodos de envelhecimento artificial, que pode ser inicialmente devido à quebra das cadeias pela fotodegradação permitindo a lixiviação das mesmas e posteriormente devido à dificuldade de cristalização pelo aumento do processo de entrecruzamento entre as cadeias poliméricas. As linhas traçadas nos gráficos de variação indicam apenas a tendência do comportamento dos materiais, não havendo nenhuma relação matemática.

FIGURA 32: CURVAS CALORIMÉTRICAS OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS DO FABRICANTE A:
DUAS CAMADAS (a) e TRÊS CAMADAS (b).



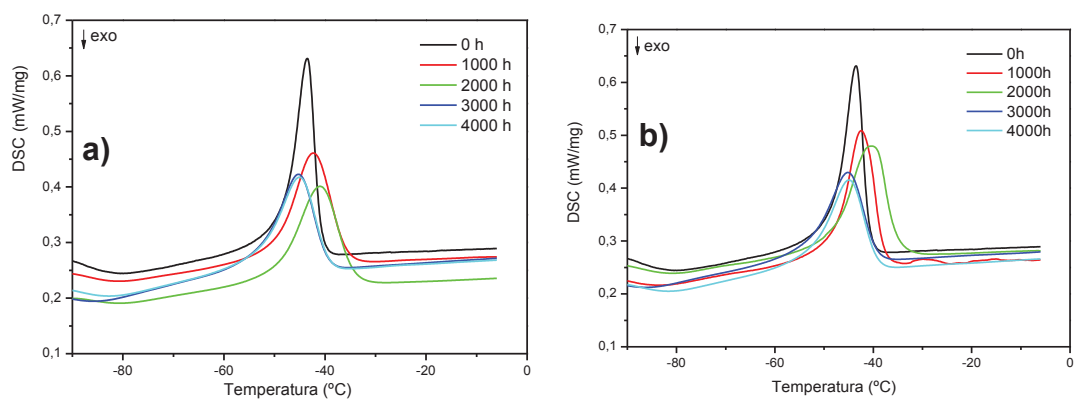
FONTE: O autor (2018).

FIGURA 33: VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE FUSÃO E DA CRISTALINIDADE DOS MATERIAIS
DO FABRICANTE A PELO TEMPO DE ENVELHECIMENTO EM CÂMARA DE INTEMPERISMO
ARTIFICIAL.



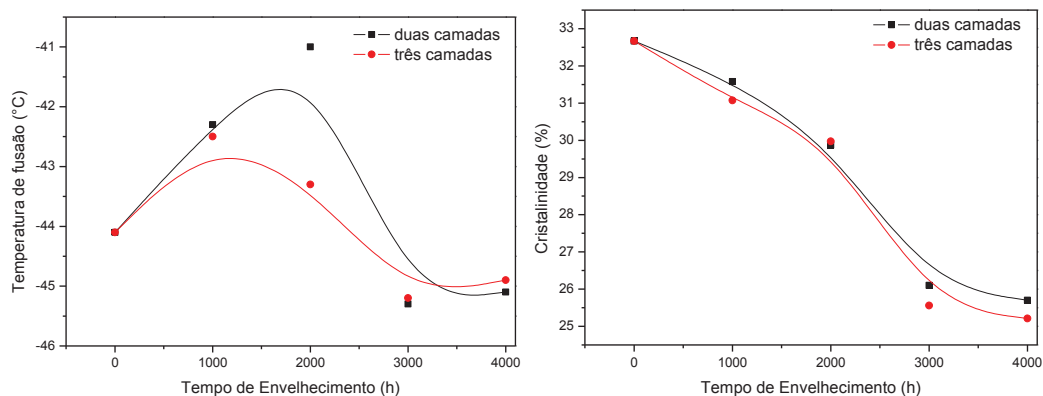
FONTE: O autor (2018).

FIGURA 34: CURVAS CALORIMÉTRICAS OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS DO FABRICANTE B:
DUAS CAMADAS (a) e TRÊS CAMADAS (b).



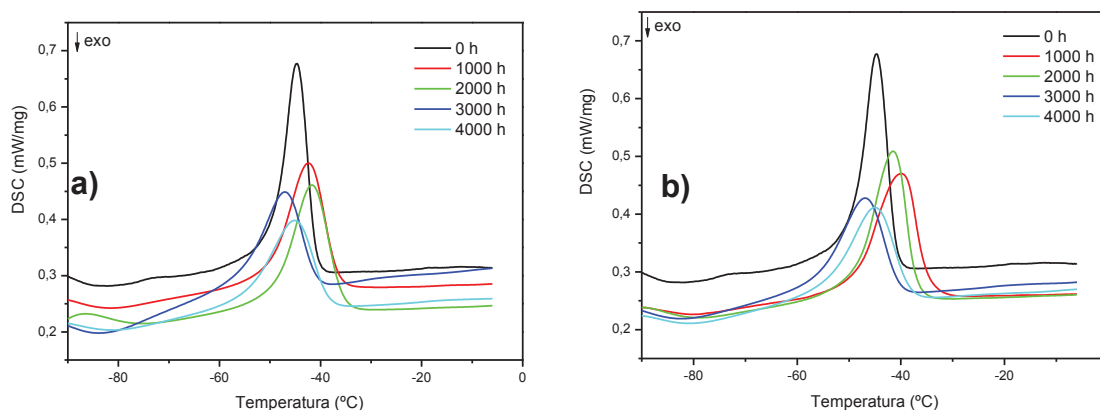
FONTE: O autor (2018).

FIGURA 35: VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE FUSÃO E DA CRISTALINIDADE DOS MATERIAIS DO FABRICANTE B PELO TEMPO DE ENVELHECIMENTO EM CÂMARA DE INTEMPERISMO ARTIFICIAL.



FONTE: O autor (2018).

FIGURA 36: CURVAS CALORIMÉTRICAS OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS DO FABRICANTE C: DUAS CAMADAS (a) e TRÊS CAMADAS (b).



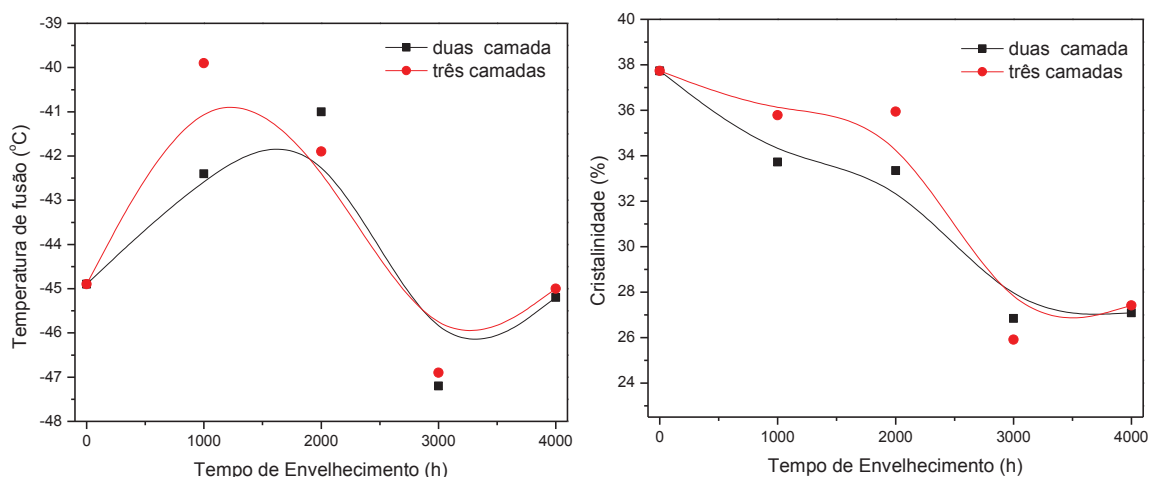
FONTE: O autor (2018).

4.2.6 Ângulo de contato (Hidrofobicidade)

Como foi observado no ensaio de microscopia eletrônica de varredura, tem-se mudança da superfície dos materiais após os períodos de envelhecimento, que é um dos fatores de maior relevância para os parâmetros de hidrofobicidade.

Para todas as amostras foi observado aumento de 15° na medida de ângulo de contato e estabilização após 2000 horas de envelhecimento artificial (FIGURA 38 a FIGURA 40).

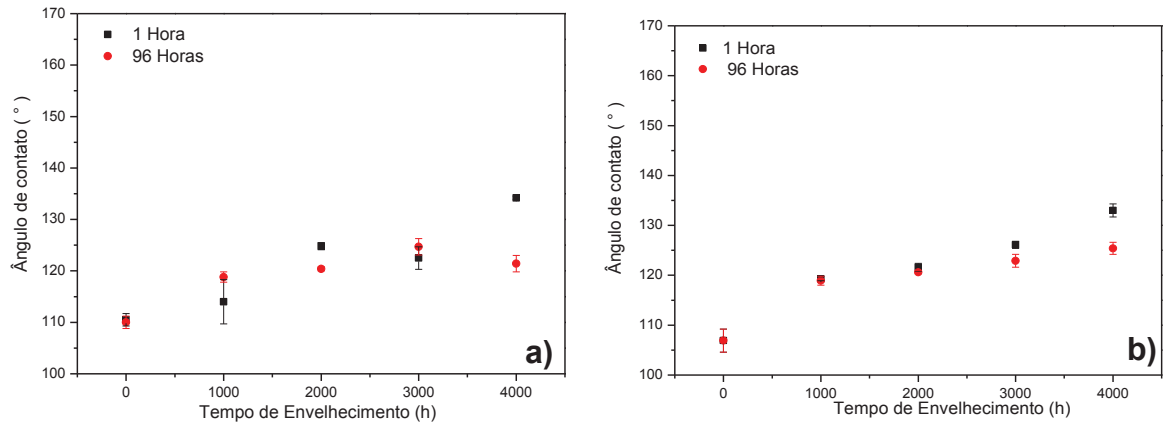
FIGURA 37: VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE FUSÃO E DA CRISTALINIDADE DOS MATERIAIS DO FABRICANTE C PELO TEMPO DE ENVELHECIMENTO EM CÂMARA DE INTEMPERISMO ARTIFICIAL.



FONTE: O autor (2018).

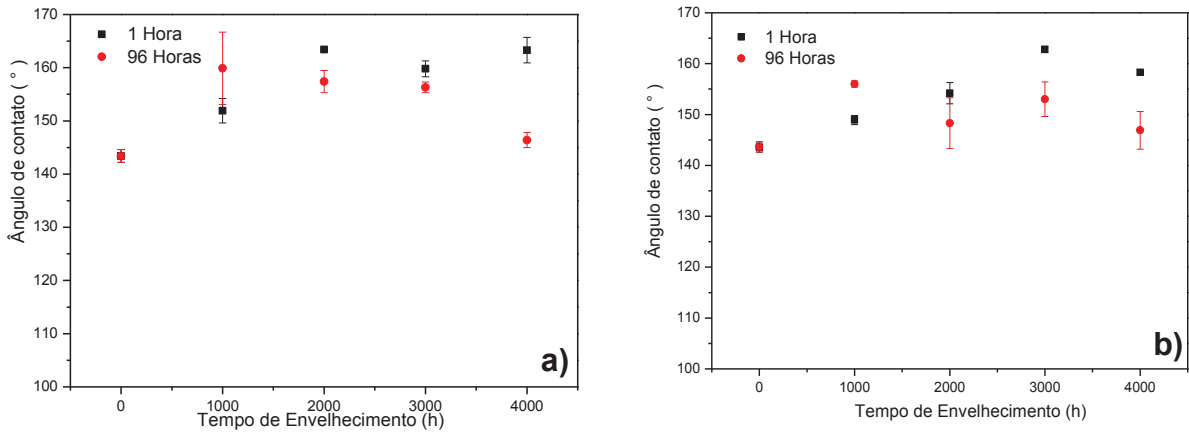
Não se observou recuperação da hidrofobicidade após 96 horas de retirada das amostras da câmara de intemperismo, isso pode estar relacionado à baixa disponibilidade grupos de baixa massa molar devido às pequenas camadas utilizadas. Dessa forma, a migração destes grupos de baixa massa molar não desempenha papel significativo para recuperação da hidrofobicidade. No entanto, foi possível observar aumento do ângulo de contato com o tempo de envelhecimento, provavelmente relacionado aumento da rugosidade. Essa condição pode ser um problema para os isoladores, em campo associando o intemperismo com a poluição essa rugosidade pode ser diferente e a hidrofobicidade pode ser reduzida, ou seja, com a lixiviação dos polímeros e a falta de cadeias de baixa massa molar provavelmente essas coberturas podem perder a eficiência com o envelhecimento. Para entender melhor esse efeito seria necessário envelhecer as amostras e contamina-las com poluentes e fazer nova avaliação da hidrofobicidade.

FIGURA 38: RESULTADO DO ENSAIO DE HIDROFOBICIDADE APÓS ENVELHECIMENTO DO FABRICANTE A: DUAS CAMADAS (a) E TRÊS CAMADAS (b).



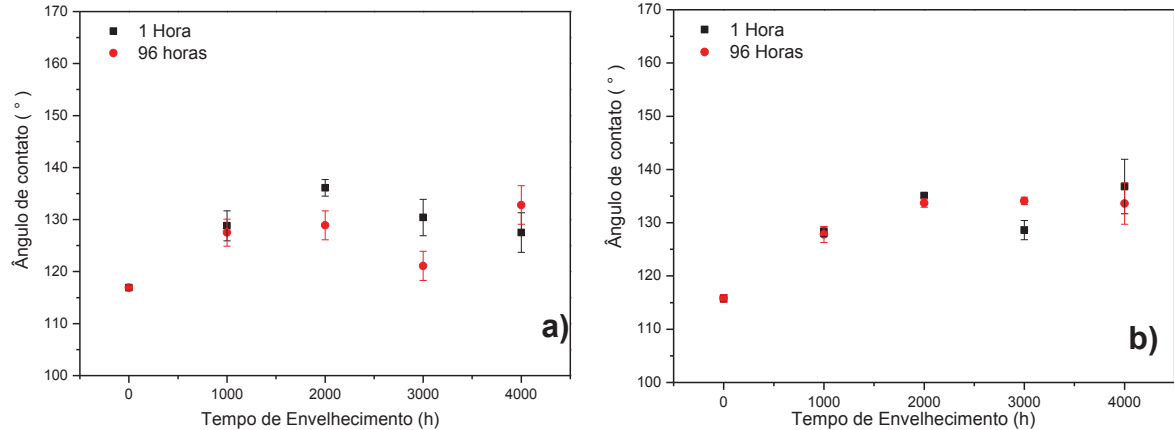
FONTE: O autor (2018).

FIGURA 39: RESULTADO DO ENSAIO DE HIDROFOBICIDADE APÓS ENVELHECIMENTO DO FABRICANTE B: DUAS CAMADAS (a) E TRÊS CAMADAS (b).



FONTE: O autor (2018).

FIGURA 40: RESULTADO DO ENSAIO DE HIDROFOBICIDADE APÓS ENVELHECIMENTO DO FABRICANTE C: DUAS CAMADAS (a) E TRÊS CAMADAS (b).



FONTE: O autor (2018).

5 CONCLUSÕES

Os ensaios de caracterização inicial das amostras trouxeram os seguintes resultados:

- A partir dos ensaios de EDS e FTIR/ATR identificou-se que os materiais apresentam composições químicas diferentes. O fabricante A e C apresentam titânio em suas formulações, enquanto as amostras dos fabricantes B e C apresentam alumínio em suas formulações;
- Os resultados do ensaio de TGA apresentaram que o material do fabricante A apresenta um teor de polímero 23% menor em relação ao fabricante B e 32% menor em relação ao fabricante C;
- Apesar de apresentar o menor teor de material polimérico, a amostra do fabricante A apresentou o maior teor de cristalinidade entre os três materiais, sendo 86% maior quando comparado ao fabricante B e 61% maior quando comparado ao fabricante C;
- A diferença de entrecruzamento pode ser analisada através do ensaio de inchamento, onde a amostra do fabricante A apresentou um valor de inchamento de aproximadamente 180%, enquanto as amostras B e C apresentaram um valor de aproximadamente 70 – 80%.
- Os ensaios de microscopia, MEV e AFM, ilustraram a diferença de topografia e dos tamanhos de partículas utilizando em cada uma das amostras. As amostras dos fabricantes A e C apresentaram uma superfície mais plana, indicando assim o uso de partículas de menor tamanho em suas formulações, enquanto a amostra do fabricante B apresentou uma superfície composta de micro estruturas de maior tamanho, levando a uma superfície de maior rugosidade.

Após a realização dos ensaios de envelhecimento foram obtidas as seguintes conclusões:

- Foi possível concluir, pelo ensaio de EDS, que as amostras de todos os fabricantes apresentaram diminuição do teor de carbono e aumento do teor de oxigênio, isso devido à fotodegradação, que causa quebra das cadeias permitindo a lixiviação do polímero e expondo as cargas e/ou a remoção dos grupamentos metila do silicone causando entrecruzamento das cadeias;

- Os ensaios de microscopia, MEV e AFM, concluíram que com o passar dos períodos de envelhecimento e com o processo de degradação do material polimérico, que as amostras dos fabricantes A e C há o aparecimento de micro estruturas, que aumentam a rugosidade superficial das amostras. Para a amostra do fabricante B, observou-se a perda do preenchimento polimérico entre as partículas e que, assim como os fabricantes A e C, há uma mudança da estrutura superficial ao longo dos períodos de envelhecimento.
- Com o ensaio de TGA concluiu-se que as amostras dos fabricantes B e C apresentaram menor perda de material após os diferentes períodos de envelhecimento, aproximadamente 3 – 4%, enquanto o material do fabricante A apresentou cerca de 8% de perda de material polimérico;
- O ensaio de DSC apresentou resultados que indicam uma tendência inicial de processos de degradação relacionados com quebra de cadeia até 2000 horas de envelhecimento, com posterior inversão para os processos de lixiviação do material polimérico. Importante salientar que sempre ambos processos ocorrem;
- Observou-se um aumento da hidrofobicidade de todos os materiais ao longo do processo de envelhecimento artificial, muito devido ao consumo do material polimérico resultando à exposição das cargas e do aumento da rugosidade superficial.

6 REFERÊNCIAS

6.1 ARTIGOS

AMIN, M.; AKBAR, M.; AMIN, A. Hydropobicity of silicone rubber used for outdoor insulation (an overview). **Review on advanced materials science**. v. 16, p. 10-26, 2007.

ARSHAD, G. M.; FARZANEH, M.; NEKAHI, A. Properties and Applications of Superhydrophobic Coatings in High Voltage Outdoor Insulation: A Review. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 24, n. 6, p. 3630-3646, 2017.

CHERNEY, E. A. et. al. End-of-life and Replacement Strategies for RTV Silicone Rubber Coatings. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 21, n. 1, p. 253-261, 2014.

CHERNEY, E. A. et. al. RTV Silicone Rubber Pre-coated Ceramic Insulators for Transmission Lines. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 20, n. 1, p. 237-244, 2013.

CHERNEY, E. A. RTV Silicone – A High Tech Solution for a Dirty Insulator Problem. **IEEE Electrical Insulation magazine**, v. 11, n. 6, p. 8-14, 1995.

DENG, H.; HACKAM, R. Low-molecular Weight Silicone Fluid in RTV Silicone Rubber Coatings. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 0, n. 1, p. 84-94, 2000.

ELDRIDGE, K. et. al. Degradation of a Silicone-Based Coating en a Substation Application. **IEEE Transactions on Power Delivery**, v. 14, n. 1, p. 188-193, 1999.

ENSIKAT, H. J. et. al. Superhydrophobicity in perfection: the outstanding properties of the lotus leaf. **Beilstein, v. Journal of Nanotechnology** 2, p. 152-161, 2011.

FARZANEH, M. Outdoor Insulators: Overview of In-Service Experience, Inspection Practice and Future Challenges. **Proceedings of 2009 IEEE Electrical Insulation Conference**, p. 542-550, 31 May – June 03, 2009, Montreal, Canada.

FONTANELLA, C. A.; OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D. Recobrimentos poliméricos hidrofóbicos sobre isoladores elétricos de porcelana. **Revista Matéria**, v. 13, n. 4, p. 624-635, 2008.

- GAO, H. et. al. Investigation on Field-Aged RTV-Coated Insulators Used in Heavily Contaminated Areas. **IEEE Transactions on Power Delivery**, v. 22, n. 2, p. 1117-1124, 2007.
- GEORGE, J. -M. et. al. Field Experience and Laboratory Investigation of Glass Insulators having a Factory-applied Silicone Rubber Coating. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 21, n. 6, p. 2594-2601, 2014.
- GUAN, Z. Hydrophobicity Transfer Property of Silicone Rubber Material. **International Journal on Electrical Engineering and Informatics**, v. 4, n. 2, p. 261-275, 2012.
- HACKAM, R., Outdoor High Voltage Polymeric Insulators. **Proceedings of 1988 International Symposium on Electrical Insulating Materials**, p. 1-12, September 27-30, 1998, Toyohashi, Japan.
- HOMMA, H. et. al. Evaluation on surface degradation of silicone rubber using thermogravimetric analysis. **Proceedings of 1988 International Symposium on Electrical Insulating Materials**, p. 631-634, September 27-30, 1998, Toyohashi, Japan.
- HOMMA, H. Field and Laboratory Aging of RTV Silicone Insulator Coatings. **IEEE Transactions on Power Delivery**, v. 15, n. 4, p. 1298-1303, 2000.
- HUGALL, A. et. al. Investigation into the Implementation of Silicone coatings on High Voltage Insulators in Queensland. **Proceedings of 2012 IEEE Power and Energy Society General Meeting**, p. 1-6, 22-26 July, 2012, San Diego, United States of America.
- IYER, G.; GORUR, R. S.; KRIVDA, A. Understanding Electrical Discharge Endurance of Epoxy Micro- and Nano-composites through Thermal Analysis. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 21, n. 1, p. 225-229, 2014.
- JAHROMI, A. N. et. al. Aging Characteristics of Silicone Rubber Insulator Coatings. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 15, n. 2, p. 444-452, 2008.
- KIM, S. H. et. al. The loss and recovery of hydrophobicity of RTV silicone tuber insulators coatings. **IEEE Transactions on Power Delivery**, v. 5, n. 3, p. 1491-1500, 1990.

- KIM, S. H.; CHERNEY, E. A.; HACKAM, R. Effects of Filler Level in RTV Silicone Rubber Coatings Used in HV Insulators. **IEEE transaction on Electrical Insulation**, v. 27, n. 6, p. 1065-1072, 1992.
- KUMAGAI, S.; NOBORU, Y. Hydrophobic Transfer of RTV Silicone Rubber Aged in Single and Multiple Enviromental Stresses and the Behavior of LMW Silicone Fluid. **IEEE Transactions on Power Delivery**, v. 18, n. 2, p. 506-516, 2003.
- NOBREGA, R. B. et. al. Utilização de Material Alternativo na Composição de Revestimentos RTV-SIR Aplicados no Isolamento Externo em Alta Tensão. **Proceedings of VI Simpósio Brasileiro de Sistemas Elétricos**, 22-25 May, 2016, Natal, Brasil.
- OM-THONG, S. et. al. Comparison of Ageing Deterioration of Silicone Rubber Housing Material for Outdoor Polymer Insulators. **International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering**, v. 5, n. 12, p. 1137-1144, 2011.
- PARSAEE, A.; SKOKRIEH, M. M. Hydrophobic properties of a vulcanized silicone-based nanocomposite coating exposed to heat, sulfuric acid and the ultraviolet radiation. **Materials Research Express**, v. 6, p. 1-10, 2019.
- RAMIREZ, I.; HERNANDEZ, R.; MONTOYA, G. Salt Fog Testing of RTV Coated Ceramic Insulators and Comparison with HTV Silicone Rubber Insulators. **Proceedings of 2012 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena**, p. 794-797, 14-17 October, 2012, Montreal, Canada.
- SEYEDMEHDI, S.A.; ZHANG, H.; ZHU, J. Superhydrophobic RTV silicone rubber insulator coatings. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 2972-2976, 2012.
- SUBBA, R. B.; MARATHE, M. Corona Studies on Polymeric Insulator Samples Used in High Voltage Transmission. **Proceedings of 2016 IEEE International WIE Conference on Electrical and Computes Engineering (WIECON-ECE)**. p. 160-163, 19-21 December, 2016, Pune, India.
- SUWARNO. et. al. Improving outdoor Insulator performances installed at coastal area using Silicone Rubber Coating. **Proceedings of 2012 IEEE International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis**, p. 1143-1146, September 23-27, 2012, Bali, Indonesia.
- SUWARNO; WIBOWO, A. B. Increasing the performances of various types outdoor insulators by using RTV Silicone Rubber Coating. **International Journal on Electrical Engineering and Informatics**, v. 4, n. 4, p. 608-619, 2012.

WEI, X. et. al. Performance of Insulators Treated with Semiconductive Silicone Rubber Coating during Fog and Polluted Conditions. **Proceedings of 2012 IEEE International Power Modulator and High Voltage Conference (IPMHVC)**, p. 439-442, 3-7 June, 2012, San Diego, United States of America.

YOSHIMURA, N.; KUMAGAI, S.; DU, B. Research in Japan on the tracking phenomenon of electrical insulating materials. **IEEE Electrical Insulation magazine**, v. 13, n. 5, p. 8-19, 1997.

ZHIPENG, Y. et. al. Aging and recovery of superhydrophobicity silicone rubber under electrical and non-electrical stresses. **Proceedings of 2015 Annual report conference on electrical and dielectric phenomena**, 18-21 October, 2015, Ann Arbor, United States of America.

ZHOU, Y. et. al. Electrical Tree Initiation of Silicone Rubber after Thermal Aging. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 23, n. 2, p. 748-756, 2016.

6.2 NORMAS TÉCNICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D 3418: Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry**. 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D 6814: Standard Test Method for Determination of Percent Devulcanization of Crumb Rubber Based on Crosslink Density**. 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E 1131: Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry**. 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM G 155: Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non-Metallic Materials**. 2013.

6.3 SITE E HOME PAGE

<http://www.abradee.com.br/setor-eletrico/sistema-interligado> acessado em 16/06/2017.

<https://www.istockphoto.com/br/foto/detail-of-high-voltage-ceramic-insulator-high-voltage-lead-electricity-distribution-gm689725382-127008061> acessado em 25/10/2018.

6.4 LIVRO

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

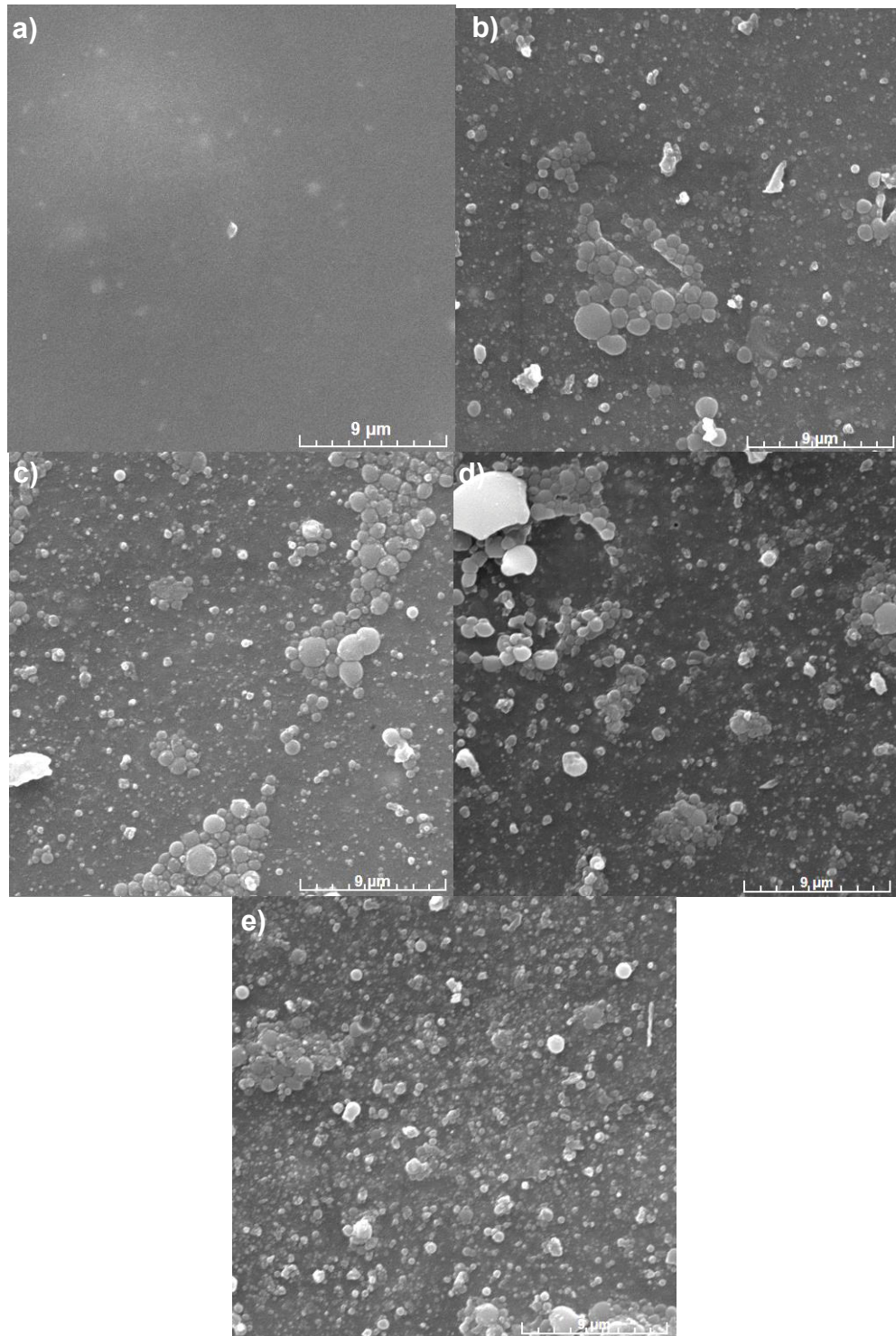
HOFFMAN, W. **Rubber Technology Handbook**. New York: Oxford University press, 1989.

RABELLO, M. S. **Aditivos de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2000.

ANEXOS

ANEXO I

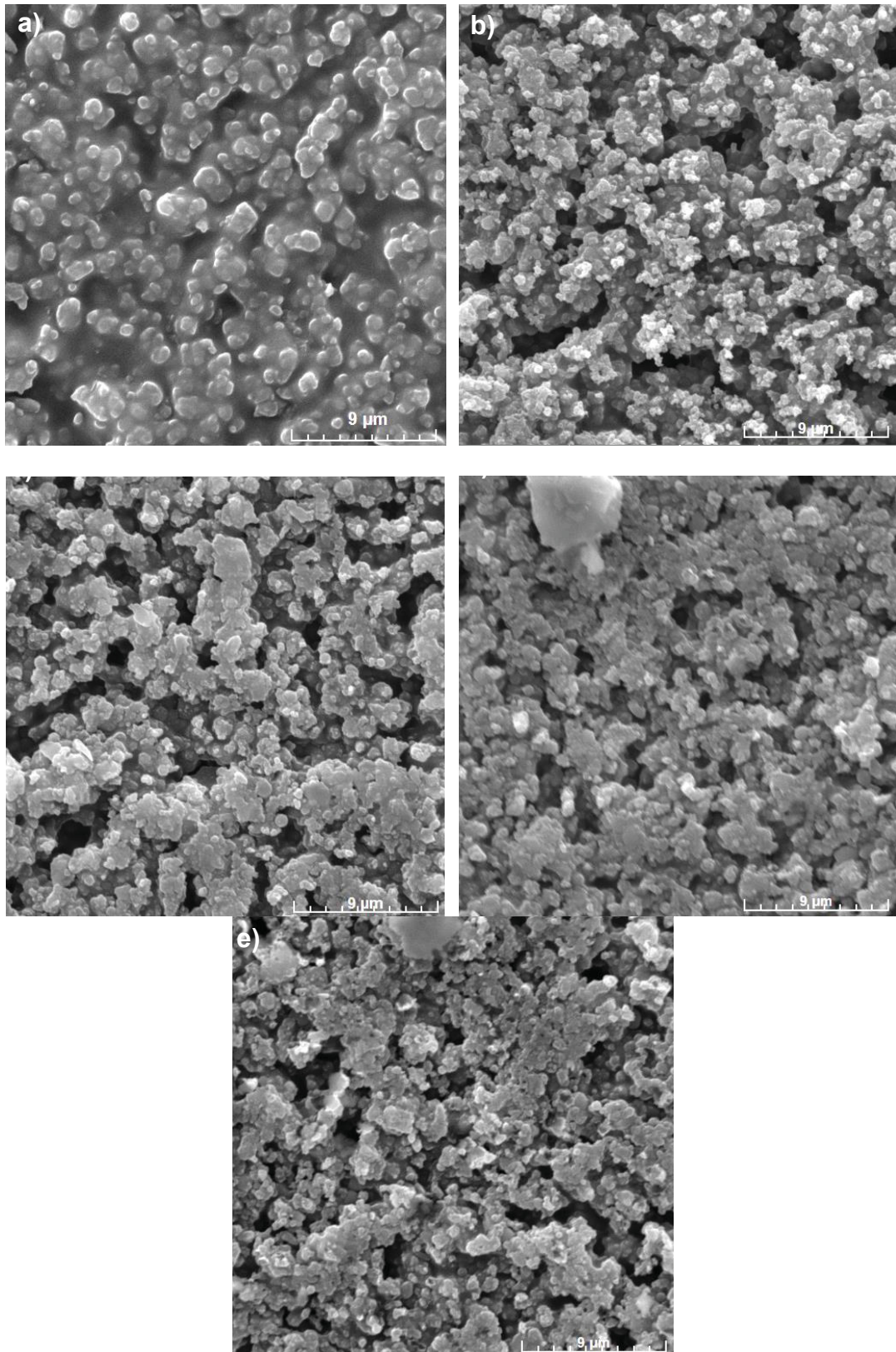
MICROGRAFIAS ELETRÔNICA DE VARREDURA DO FABRICANTE A – TRÊS CAMADAS: 0 HORA (a), 1000 HORAS (b), 2000 HORAS (c), 3000 HORAS (d) E 4000 HORAS (e).



FONTE: O autor (2018).

ANEXO II

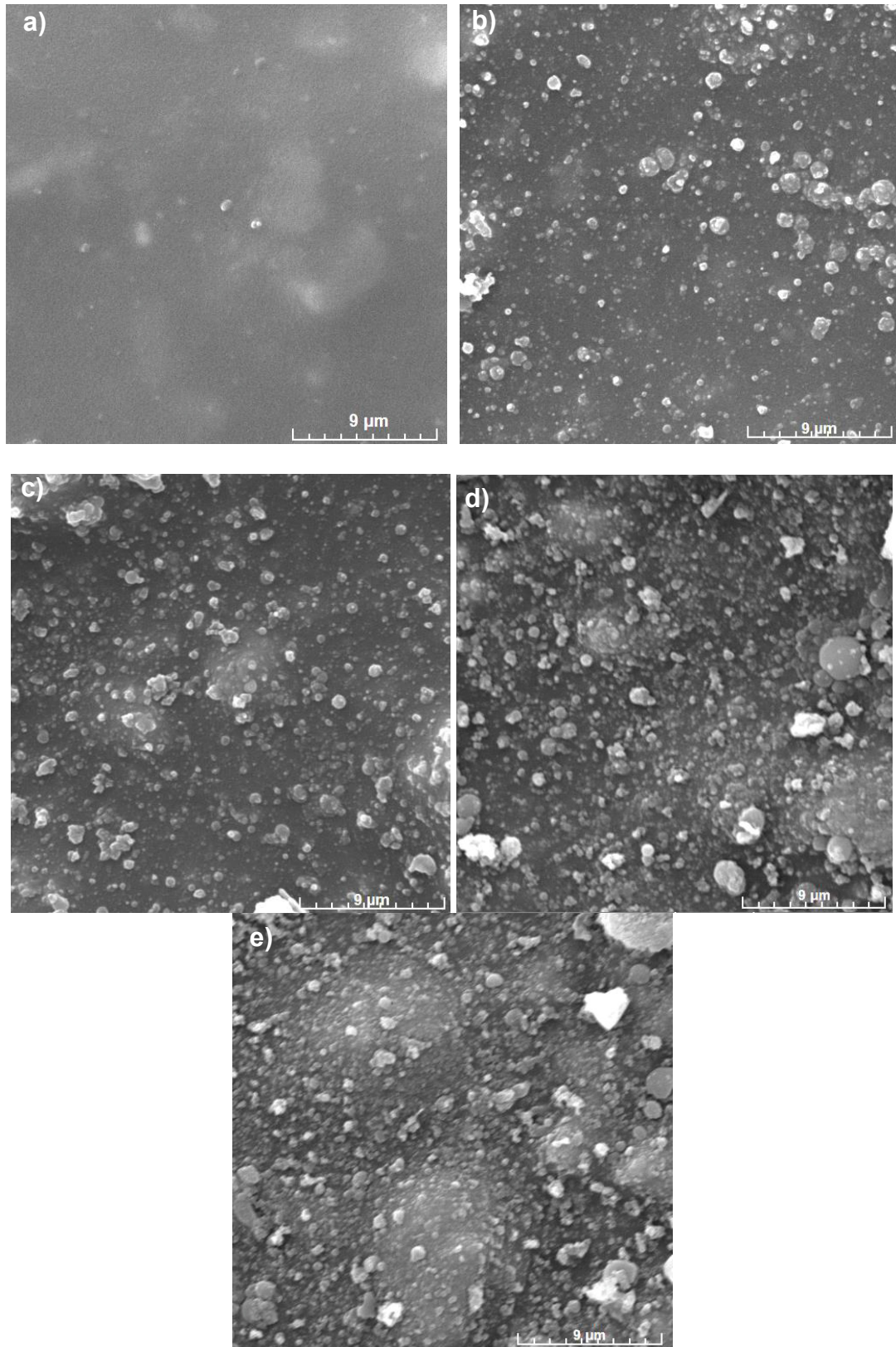
MICROGRAFIAS ELETRÔNICA DE VARREDURA DO FABRICANTE B – TRÊS CAMADAS: 0 HORA (a), 1000 HORAS (b), 2000 HORAS (c), 3000 HORAS (d) E 4000 HORAS (e).



FONTE: O autor (2018).

ANEXO III

MICROGRAFIAS ELETRÔNICA DE VARREDURA DO FABRICANTE C – TRÊS CAMADAS: 0 HORA (a), 1000 HORAS (b), 2000 HORAS (c), 3000 HORAS (d) E 4000 HORAS (e).



FONTE: O autor (2018).